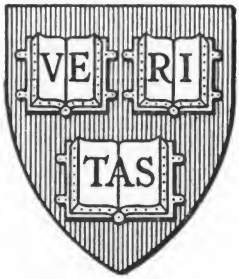
image
not
available

Sci 1285.40



HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band XLVI.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXIV.

Herausgegeben

unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1839.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Herausgegeben

unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Band XXIX.

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1839.

Digitized by Google

Sci 1285.40
c

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY

DEC 30 1930

1035
43.42
24-3

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XXIX. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie.

Seite

Untersuchungen über die Constitution der kleesauren, salpetersauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze und der Chlorüre. Von Thomas Graham. 1

Ueber eine neue Verbindung des Cyans mit Eisen. Von Pelouze. 36

Ueber die Produkte der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Stärkmehl und Holzfaser. Von Demselben. . . 38

Untersuchungen über die fetten Körper. Von J. Pelouze und F. Boudet. 41

Einwirkung des Chlors auf die salzfähigen organischen Basen. Von J. Pelletier. 48

Weiterer Beitrag über die Zusammensetzung der organischen Basen. Von V. Regnault. 58

Zersetzung des essigsauren Bleioxyds bei höherer Temperatur. Bildung von anderthalb basisch essigsaurem Bleioxyd. 63

Leichte Bereitungsart von Cyankalium. Von A. Wiggers. . . 65

Ueber die Tinctura nervina Bestuscheffii und die Bildung des Eisenchlorürs durch Aussetzen von Lösungen des Eisenchlorids in Aether, Aetherweingeist und Alkohol an das Sonnenlicht. Von Apotheker Kerner aus Besigheim. 68

Chemische Notizen. Von Dr. Rudolph Böttger. 75

1. Ueber die Ansicht Derer, welche meinen, es wirkten die bei der Zersetzung knallsaurer Präparate entstehenden Explosionen meist nach *unten*. 75
2. Einfacher Versuch, um das plötzliche Auftreten von Elektricität bei chemischer Wechselwirkung nachzuweisen. 77
3. Ueber das eigentlich Wirksame im sogenannten Rhusma, und die Entdeckung einer merkwürdigen Eigenschaft des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums. 79
4. Ueber eine neue Methode, Phosphoroxyd von beigemengtem Phosphor zu reinigen. 82
5. Ueber Newton's Farbenringe. 84
6. Ueber Anfertigung der Rubine auf dem Wege der Kunst. 85
7. Ueber Page's Elektrisirmaschine. 86
8. Die Bereitung des Zinnoxyduls nach Sandall betreffend. 87

Ueber die dem Acetal entsprechende Verbindung der Methyloxyds (Formomethylal). Von Malaguti. 88

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure gegen Zinnchlorür. Von E. Hering. 90

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Physiologie.

Seite

Ueber die Ursache und Wirkung der geistigen und sauren Gährung. 93

Das enträthselte Geheimniſs der geistigen Gährung. 100

Ueber die Verhältnisse an thierischer und erdiger Materie in den verschiedenen Knochen d. menschlichen Körpers. Von G. O. Rees. 101

Ueber das Tabasheer. Von Prof. Macaire. 109

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Amalgamirung von Zinkplatten zu Faraday'schen Säulen. . . 111

Schwefelsäurebildung durch Verdichtung der Dämpfe warmer Schwefelquellen. 112

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Beschreibung und Darstellungsweise einiger bei der Analyse des Chelidonium majus neu aufgefundenen Stoffe. Von Dr. Probst, Apothekengeneralvisitator und Privatdocent an der Universität Heidelberg. 113

Chelidonin. Von G. L. W. Reuling, Apotheker in Umstadt bei Darmstadt. 131

Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Harze. Von H. Hefs. 135

Ueber die Veränderungen, welche die Weinsäure und Paraweinsäure durch die Wärme erleiden. Von Edmund Fremy. . . . 142

Bemerkungen über einen Artikel in der Abhandlung des Hrn. Liebig, betitelt: „Constitution der organischen Säuren. Von S. Baup. 166

Ueber salzsaures Caffein und Thein, nebst dessen Krystallformen. Von C. Herzog in Braunschweig. 171

Ueber einige Eisenpräparate. Von Dr. Fr. Mohr. 173

Sublimirte Benzoesäure. Von Demselben. 178

Ueber die Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin. Von Dr. R. D. Thomson und E. Richardson. 180

Ueber einfach Jodeisen. Von Apotheker Kerner in Besigheim. 182

Proto-Joduretum Ferri cum Saccharo Lactis. Von Demselben. 186

Ueber eine neue in dem Sabadillsamen enthaltene Säure. Von E. Merck. 188

Analyse der Veratrumsäure. Von A. Schrötter, Professor in Grätz. 190

Tinctura ferri acetici aetherea. Von C. E. Janſsen. 193

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie. Seite

Mikroscopische Untersuchungen über den blauen Farbstoff (Indigo) in den Blättern von Polygonum tinctorium und die Krystalle, welche das Zellgewebe dieser Pflanze enthält. Von Turpin. 202

Warnung vor dem Ankauf von verfälschtem im Handel befindlichen Opium. Von E. Merck. 211

Verfälschung von Manna. 213

Dritte Abtheilung.

Vermischte Notizen aus dem Gebiete der Chemie, praktischen Pharmacie und Arzneimittellehre.

Ueber das Verhalten des Jods zum Brechweinstein. Von J. Preufs. 214

Arsenikgehalt des Zinns. 216

Trennung von Kobalt und Mangan. 217

Untersuchung von Leberthran auf Jodgehalt. — Weingeistgehalt des Heidelberger Bieres. Von L. Gmelin. 218

Verhalten des Kamphers gegen Harze u. Gummiharze. Von Planche. 219

Ueber die Unschädlichkeit von aufbewahrtem, gekochtem Sauerampfer, der Kupfersalze enthält. 220

Vermischte Notizen. Von Dr. Fr. Sertürner. 222

1. Das Oxy-Morphium (Extract. Morphium), der zweite wichtige, aber noch gar nicht beachtete Hauptbestandtheil des Opiums. 222
2. Ueber die abweichenden Eigenschaften des Oxy-Morphiums in den verschiedenen Opiumarten. 227
3. Ueber das Chinioidin, als den allerwichtigsten, aber kaum beachteten und ganz mifsverstandenen Bestandtheil der Chinarinde. 229

Vierte Abtheilung.

Medicinalgesetze, Literatur und Kritik.

Ueber einige Punkte des preußischen Medicinalwesens. Von L. Freundt, Apotheker in Schlawe. 232

Erwiederung. 240

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Anleitung zur richtigen Beurtheilung der Verhältnisse der Schornsteine. Von Dr. H. Buff, Professor der Physik in Gießen. 241

Bemerkungen über die beiden Abhandlungen „Theorie der Cämentation von Leplay und Laurent“ und „Ueber die Cämentation des Eisens von Laurent. Zweiter Theil.“ Von Prof. Degen in Stuttgart. 261

Darstellung von doppelt kohlensaurem Natron. Von Dr. Fr. Mohr. 268

Abhandlung über die Salpeterbildung. Neue Erzeugung von Salpetersäure und Ammoniak. Von Fr. Kuhlmann. 272

Digitized by Google

Seite

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers durch Bleisuperoxyd. Von A. Stürenburg. 291

Ueber die Zusammensetzung des Salicins. Von Prof. Dr. Otto in Braunschweig. 294

Untersuchungen über das Salicin und die daraus entstehenden Producte. Von Piria. 300

Ueber das ätherische Oel der Blüthen von Spiraea Ulmaria. Von J. Dumas. 306

Zusammensetzung einiger neuen kleesauren Doppelsalze. Von Bussy. 312

Zusammensetzung des Meconin's, Piperins, Cantharidin's und Picrotoxin's. Von Regnault. 314

Ueber das Verhalten der Ueberchlorsäure zu Alkohol. Von Fr. Weppen. 317

Einfache Bereitungsart von Schwefelcyankalium. Von A. Wiggers. 319

Ueber das Decoctum Zittmanni fortius. Von Demselben. . . . 320

Vermischte chemische Notizen von J. Preufs. 323

1. Ueber die Reaction des Jodes auf Kaliumeisencyanür. . 323
2. Kaliumeisencyanür und Quecksilberoxyd. 324
3. Die Reaction des Jodes auf salpetersaures Silberoxyd. . 325
4. Quecksilberoxydnitrat-Jodquecksilber. 326
5. Ueber die Zersetzbarkeit des Eisenjodürs. 329

Vorläufige Notiz über die Purpursäure und ihre Salze. Von J. Fritzsche 331

Ueber die Producte der langsamen Einwirkung von Kalk auf Zukker. Von H. Braconnot. 333

Zweite Abtheilung.

Vermischte Mittheilungen aus dem Gebiete der Physik, Chemie und praktischen Pharmacie.

Osmium-Iridium in verarbeitetem Gold. 336

Neue Mittel, die Incrustation der Dampfkessel zu verhindern. . 337

Klärung der Syrupe per descensum. Von D. G. Salles, Apotheker zu Clermond-ferrand. 342

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Das Apothekentaxwesen, durch eine auf statistische Nachweisungen begründete Kritik des deutschen Apothekeninstituts, beleuchtet in seinen nächsten Beziehungen zu Staat, Publikum und praktischer Medicin. — Mit Verbesserungs-Vorschlägen, insbesondere als ein von grofsherzogl. bad. Sanitäts-Commission veranlafster Versuch zur Vorarbeit für die Revision der badischen Arzneitaxe. Entworfen von Dr. J. M. A. Probst, Docent der Chemie und Pharmacie an der Universität Heidelberg. — Nebst 6 Tabellen. Heidelberg 1838 bei Mohr. 8. 346

Antwort auf eine Erwiderung des Herrn Apothekers und Prof. honorarius Martius zu Erlangen, die neue bayerische Apotheker-Ordnung betreffend. 348

Berichtigung.

Bd. XXIX. S. 96 Zeile 13 v. o. lese man — Würze — statt Menge.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIX. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie.

Untersuchungen über die Constitution der kleesauren, salpetersauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze und der Chlorüre;

von *Thomas Graham.**)

Die schon bekannten Resultate **) über das salinische Wasser der schwefelsauren Salze, liefsen mich vermuthen, dafs zwischen einigen wasserhaltigen Säuren und den Magnesiasalzen dieser Säuren die gröfste Analogie bestehen müfste. Das Hydrat der Schwefelsäure mit 3 At. Wasser ist in der That wie die bei 100° getrocknete schwefelsaure Magnesia constituirt und ich kann nun behaupten, dafs die krystallisirte Kleesäure der kleesauren Magnesia, das Salpetersäurehydrat mit 4 Atomen Wasser der salpetersauren Magnesia correspondirt. Es scheint überdiefs wahrscheinlich, dafs die Beziehung

*) Da die Kenntnifs der Zusammensetzung der in dieser Abhandlung beschriebenen und untersuchten Salze für die analytische Chemie und die praktische Pharmacie wichtig ist, so haben wir sie mit Hinweglassung der Beschreibung der Methoden der Analysen, so vollständig als möglich wiedergegeben. D. R.

**) Annal. der Pharm. Bd. XIII. S. 144 u. Bd. XX. S. 141.

Digitized by Google

zwischen dem Wasser und der Klasse der Magnesia-Oxyde (wenn man mit diesem Namen die mit der Magnesia isomorphen Metalloxyde bezeichnet) sich ihren Eigenschaften als *Basen* anschliefst und dafs in gewissen basischen Salzen der Magnesiareihe das Metalloxyd das Krystallisationswasser des neutralen Salzes ersetzt.

Bei der Bildung eines schwefelsauren Doppelsalzes geht die Substitution so vor sich, dafs ein Atom Wasser, welches der schwefelsauren Magnesia angehört, durch ein Atom Kali deplacirt wird, um ein schwefelsaures Doppelsalz von Magnesia und Kali zu bilden. Dieselbe Art der Substitution scheint bei der Bildung der kleesauren Doppelsalze statt zu finden. Die Untersuchung dieser Erscheinung erlaubt, uns eine Vorstellung von der wahren Constitution der kleesauren Doppelsalze und der sauren kleesauren Salze zu bilden, und ihre Bildung zu erklären, die der der schwefelsauren Salze correspondirt.

1. Von den kleesauren Salzen.

1. *Kleesaures Wasser* oder *Kleesäurehydrat*; H_2O, C_2O_3, 2 aq. Nach den Untersuchungen von Berzelius, Gay-Lussac und Turner enthalten die Krystalle der Kleesäure 3 At. Wasser und ich fand, dafs sie sich, aus ihren wässerigen Auflösungen, nie in einem anderen Zustande abscheidet.

Von diesen 3 At. Wasser ist das eine basisch, und man drückt es in der Formel aus, indem man sein Symbol vor das der Säure setzt; die beiden anderen gehören zur Constitution der krystallisirten Säure. Man findet diese beiden Atome Wasser wieder in der kleesauren Magnesia, Zinkoxyd und in allen, der Magnesiareihe angehörenden, Oxyden.

Man weifs, dafs die Kleesäure auch mit einem einzigen Atom Wasser bestehen kann, wenn man sie bei einer Temperatur, die etwas höher als 100° ist, trocknet, oder die wasserhaltige Säure bei einer höheren Temperatur sublimirt. Um

Digitized by Google

image
not
available

Mehrere andere kleesauren Salze, welche dieser Klasse angehören, wie das kleesaure Eisenoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd und Kupferoxyd, lassen sich nicht in einem, für die Analyse hinreichend reinen, Zustande erhalten, da sie einen gewissen Antheil des Salzes, woraus sie niedergeschlagen wurden, mit niederzureifsen scheinen; aufserdem ändert sich ihre Zusammensetzung augenscheinlich während dem, zur Reinigung nöthigen, Auswaschen. Das kleesaure Kupferoxyd, das hauptsächlich untersucht wurde, zeigte so viele Anomalien, dafs man keinen Schlufs daraus ziehen konnte. Es läfst sich indefs annehmen, dafs ein neutrales kleesaures Kupferoxyd, das 2 At. Wasser enthält, nur in Verbindung mft kleesaurem Kali oder Ammoniak, als Doppelsalz, bestehen kann.

Kein kleesaures Salz aus der Klasse der Magnesiaoxyde wird durch einen Ueberschufs von Kleesäure löslicher; keins verbindet sich mit dieser Säure zu einem zweifachsauren Salz. Die Krystalle, welche man erhält, wenn man die Auflösungen von zweifach kleesaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia mischt, sind ein Gemenge von kleesaurer Magnesia mit vierfach kleesaurem Kali. Es gibt auch keine Verbindung von kleesaurer Magnesia mit Kleesäurehydrat; was beweist, dafs die derselben Klasse, wie die beiden letzteren, angehörenden Oxyde keine Neigung haben, sich zu einer neuen Verbindung zu vereinigen.

4. *Kleesaurer Kalk;* CaO, C_2O_3, 2 aq. Wie die kleesaure Magnesia enthält dieses Salz 2 At. Wasser, verliert sie aber leichter. So verloren 12,06 Gr. wasserhaltiger kleesaurer Kalk bei 100° in 2 Tagen 1,6 Gr. Wasser, in 6 Tagen 1,84 Gr. und nichts mehr in 9 Tagen. Das Salz war ursprünglich zusammengesetzt aus 100 kleesaurem Kalk verbunden mit 27,85 Wasser, wovon es zuletzt 19,53 Th. verlor und 8,32 bei 100° zurückhielt. Alles läfst nun vermuthen, dafs die Constitution des wasserhaltigen kleesauren Kalks dieselbe ist,

Digitized by Google

wie die der wasserhaltigen kleesauren Magnesia; dafs der kleesaure Kalk nur ein bestimmtes Hydrat mit 2 At. Wasser bildet, und dafs er das Wasser, welches zu seiner Constitution gehört bei mäfsiger Wärme verliert.

5. *Kleesaurer Baryt;* BaO, C_2O_3, aq. Dieses Salz unterscheidet sich von allen vorhergehenden, dafs es nur 1 At. Wasser enthält; es wurde bereitet, indem man kohlensauren Baryt mit überschüssiger Kleesäure behandelte, und den erhaltenen kleesauren Baryt mit kaltem Wasser auswusch. Aus der Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung:

			berech. nach BaO, C_2O_3, aq.
Baryt	100,00	—	100,00
flüchtige Materie	61,32	—	59,08
	161,32	—	159,08.

Vor dem völligen Auswaschen hatte dieses Salz einen sauren Geschmack; die verflüchtigte Materie betrug 67,01 Th. anstatt 61,32; es war aber augenscheinlich ein neutrales kleesaures Salz, das etwas freie Kleesäure enthielt, und kein zweifachsaures Salz. Durch Digestion des neutralen Salzes in Kleesäure erhielt ich kein neues Salz, so dafs ich die Existenz eines zweifach kleesauren Baryts nicht annehmen kann. Ueberdiefs unterliegt das Nichtbestehen wasserhaltiger saurer Salze des Baryts, Strontians, Kalks oder der Magnesiaoxyde nur wenigem Zweifel.

6. *Kleesaures Kali;* KO, C_2O_3, aq. Wie man weifs, krystallisirt dieses Salz aus seiner Auflösung mit einem Atom Wasser, niemals mit mehr oder weniger. Bei 100° werden die Krystalle, durch Wasserverlust, bald weifs und undurchsichtig; sie werden aber bei dieser Temperatur nicht ganz wasserfrei, wenigstens hielt eine Portion des Salzes, nach 4 Tagen, fast $\frac{1}{2}$ der ursprünglich darin enthaltenen Wassermenge zurück.

Digitized by Google

image
not
available

loren beim Trocknen bei 128°, 1,46 Gr. = 13,43 p. c.; 4 At. Wasser betragen 14,12 p. c. des Salzes; das Resultat des Versuchs nähert sich also hinlänglich, um anzunehmen, dafs dieses Salz von 7 At. Wasser, die es enthält, 4 At. mit der gröfsten Leichtigkeit verliert. Diese sind augenscheinlich das zur Constitution von 2 At. Kleesäurehydrat gehörende Wasser, welche das vierfach kleesaure Salz enthält. Erhitzt man dieses Salz noch stärker, so scheidet sich die Kleesäure selbst ab, ein Theil sublimirt, während der andere sich zersetzt.

9. *Kleesaures Ammoniak.* Das neutrale und zweifach-kleesaure Ammoniak entsprechen, ihrer Zusammensetzung nach, genau den correspondirenden Kalisalzen. Man vermuthete, dafs das vierfach kleesaure Ammoniak nicht existire, allein diefs ist irrig. Man erhält es durch Auflösen von gleichen Theilen zweifach kleesaurem Ammoniak und Kleesäurehydrat; es ist seiner Form und Zusammensetzung nach dem vierfach kleesauren Kali analog.

10. *Kleesaures Natron;* NaO, C_2O_3. Von allen Natronsalzen ist dieses vielleicht am wenigsten löslich; es bildet einen körnigen Niederschlag und wird durch Sättigen von kohlensaurem Natron mit Kleesäure erhalten. 23,44 Gr. des lufttrockenen Salzes hinterliefsen nach dem Verbrennen 18,52 kohlens. Natron = 79,01 p. c. die Rechnung gibt auf 100 Th. wasserfreies Salz 79,09 kohlens. Natron, was beweist, dafs das kleesaure Natron kein Wasser enthält.

11. *Zweifach kleesaures Natron;* $NaO, C_2O_3 + H_2O, C_2O_3$, 2 aq. Dieses Salz mit 3 At. Wasser entspricht dem zweifach kleesauren Kali. 22,11 Gr. hinterliefsen beim starken Glühen 8,05 Gr. geschmolzenes kohlens. Natron = 40,67 p. c., was 23,84 Natron gleichkommt. Dies stimmt fast genau mit der Theorie, wornach ein 2fach kleesaures Salz mit 3 At. Wasser 23,95 Natron liefern würde. Bei 100° verliert es im leeren Raume über Schwefelsäure etwas mehr als 1 Proc. von

Digitized by Google

seinem Gewicht. Nahe bei 160° verliert es aber 14,64 Proc. Wasser, etwas mehr als 2 At. (13,78), was zeigt, dafs dieses Salz bei 100° alles Wasser, das zu seiner Constitution gehört, zurückhält und dafs es 2 At. davon in höherer Temperatur abgibt, indem es das dritte At., das basisch ist, stark gebunden hält.

Kleesaure Doppelsalze.

Die Zahl der kleesauren Doppelsalze ist nicht so beträchtlich, als man allgemein annimmt. Mischt man eine Auflösung von zweifach kleesaurem Kali mit salzsaurer oder schwefelsaurer Magnesia, Zinkoxyd u. s. w., so fällt kleesaure Magnesia oder Zinkoxyd nieder, während vierfach kleesaures Kali in Auflösung bleibt oder nach Umständen krystallisirt, da es sehr schwer löslich ist. Digerirt man zweifach kleesaures Kali mit Magnesia oder Zinkoxyd, so löst sich ein Theil davon auf, setzt sich aber von neuem sehr rasch als unlösliches kleesaures Salz ab, ohne Bildung eines Doppelsalzes. Gleichwohl wird aus der Klasse der Magnesiaoxyde das Kupferoxyd durch zweifach kleesaure Alkalien aufgelöst, und bildet Doppelsalze, die von Vogel in Bayreuth entdeckt und sorgfältig untersucht wurden.

12. *Kleesaures Kupferoxyd-Kali;* $KO, C_2O_3 + CuO, C_2O_3$, 2 aq. und $KO, C_2O_3 + CuO, C_2O_3$, 4 aq. Behandelt man Kupferoxyd in der Wärme mit einer sehr verdünnten Auflösung von zweifach kleesaurem Kali, so erhält man ein wenig lösliches Doppelsalz, das gewöhnlich in 2 Formen krystallisirt, wovon die eine 2, die andere 4 At. Wasser enthält. Letztere verliert bald an der Luft 2 At. Wasser und wird undurchsichtig. Zweifach kleesaures Ammoniak löst das Kupferoxyd noch schneller als das Kalisalz, was in der leichteren Löslichkeit des Ammoniakdoppelsalzes, welches dabei entsteht, seinen Grund hat. Das kleesaure Kupferoxyd-Am-

Digitized by Google

image
not
available

Dieses Salz verliert bei starkem Trocknen, ohne Zersezzung, 11,67 p. c. Wasser.

Ein kohlensaures Alkali schlägt daraus das Chromoxyd nicht vollständig nieder und was sehr merkwürdig ist, durch Chlorcalcium wird nur ein kleiner Theil der Kleesäure gefällt.

Zur Bestimmung der Säure wurde das Salz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die erhaltenen Gase durch eine Röhre mit Chlorcalcium geleitet. 15,19 Gr. verloren bei dieser Behandlung 6,71 Gr.; dieser Verlust drückt das Gewicht der Kleesäure aus; es enthält also 44,17 Proc. Kleesäure. Beim Glühen entwickelt sich Kohlensäure und der Rückstand ist ein Gemenge von chromsaurem und kohlensaurem Kali, das sich in Wasser vollständig löst, und kein Chromoxyd enthält. In vier Versuchen betrug der Rückstand 0,5458, 0,5411, 0,5454 und 0,5425, während er = 0,5433 seyn würde, wenn er aus 2 At. chromsaurem und 1 At. kohlensaurem Kali bestände, und die Zusammensetzung der Krystalle die folgende wäre:

1 At. Chromoxyd . .	1003,6	—	16,28
3 — Kali	1769,7	—	28,70
6 — Kleesäure . . .	2717,4	—	44,07
6 — Wasser	675,0	—	10,95
	6165,7	—	100,00

Die für das Wasser und die Kleesäure erhaltenen Resultate stimmen damit vollkommen überein und dienen zur Bestimmung des Chromoxyds. 26,01 Gr. der Krystalle hinterliefsen, nach dem Glühen, 14,08 Gr. eines Gemenges von chromsaurem und kohlensauren Kali; hieraus erhielt man, durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure und Niederschlagen der Chromsäure mit essigsaurem Bleioxyd, 17,45 Gr. chroms. Kali und 4,28 Gr. Chromoxyd. Dieser Versuch beweist, dafs die Krystalle 16,46 p. c. Chromoxyd enthalten, was dem berechneten Resultate sehr nahe kommt.

Digitized by Google

Dieses Salz ist bestimmt eine Verbindung von 1 At. kleesaurem Chromoxyd, das 3 At. Sauerstoff im Oxyd und 9 At. in der Säure enthält, mit 3 At. kleesaurem Kali und 6 At. Krystallwasser. Der Sauerstoff des Chromoxyds verhält sich zu dem des Kali's wie 1 : 1, zu dem des Wassers wie 1 : 2, und zu dem der Kleesäure wie 1 : 6.

14. *Kleesaures Eisenoxyd-Kali.* Dieses Salz, das noch nicht beschrieben wurde, erhält man durch Auflösung von Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung in zweifach kleesaurem Kali. Es entsteht, ohne Aufbrausen, eine apfelgrüne Auflösung die, wenn sie concentrirt ist, blättrige Krystalle, von schön apfelgrüner Farbe, absetzt, deren Form keine Aehnlichkeit mit der des correspondirenden Chromoxyd-Kali's besitzt. Diese Krystalle sind unveränderlich an der Luft, wenn sie nicht sehr trocken ist, in welchem Falle sie ihr Wasser verlieren, ausblühen und braun und undurchsichtig werden. Aus der Auflösung des Salzes wird das Eisenoxyd durch Ammoniak vollkommen gefällt. Beim Glühen erhält man als Rückstand Eisenoxyd und kohlensaures Kali. Bei einer Temperatur, die 5° nicht überschreitet, verliert es 10,56 p. c. Wasser, bei 160° wird es partiell zersetzt. Die theoretische Zusammensetzung stimmt mit den analytischen Resultaten sehr gut überein.

	Theorie		gefunden
1 At. Eisenoxyd . . .	15,93	—	16,13
3 — Kali	28,82	—	29,07
6 — Kleesäure . . .	44,25	—	43,74
6 — Wasser	11,00	—	10,56
	100,00	—	99,50.

15. *Kleesaures Eisenoxyd-Natron.* Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in zweifach kleesaurem Natron. Es bildet grüne, compacte Krystalle und hat nachstehende Zusammensetzung:

Digitized by Google

		berechnet		gefunden
1	— Eisenoxyd . . .	16,32	—	16,56
3	— Natron	19,57	—	19,66
6	— Kleesäure . . .	45,34	—	45,51
10	— Wasser	18,77	—	18,27
		100,00	—	100,00.

Von den 10 At. Wasser, welche dieses Salz enthält, verliert es 4 At. bei 100°; es weicht demnach, seiner Form und Zusammensetzung nach, von den beiden vorhergehenden Doppelsalzen ab.

Auf ähnliche Weise erhält man ein correspondirendes kleesaures Chromoxyd-Natron, welches schwierig krystallisirt und ebenfalls 10 At. Wasser enthält.

Es existirt auch ein kleesaures Doppelsalz von Alaunerde und Kali, welches man durch Auflösung von Alaunerdehydrat in zweifach kleesaurem Kali erhält. Es krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Tafeln, von derselben Form, wie das entsprechende Eisenoxydsalz.

II. Salpetersaure Salze.

1. *Salpetersäurehydrat, salpetersaures Wasser;* H_2O, N_2O_5, 3 aq. Die Salpetersäure verbindet sich mit 1 Atom Wasser als Basis und mit 3 anderen At., die sie weniger fest gebunden hält. Aus dem hohen Siedpunkte und dem gesättigten Aussehen läfst sich schliefsen, dafs die Säure, die 4 At. Wasser enthält und ein spec. Gew. von 1,42 hat, eine bestimmte Verbindung ist. Das eigentliche und vollkommene salpetersaure Wasser enthält also 3 At. Wasser, was zu seiner Constitution gehört und wir werden in den salpetersauren Salzen derjenigen Metalloxyde, die nach ihren basischen Eigenschaften dem Wasser correspondiren, gleichfalls 3 At. Krystallwasser, oder auch ein Multiplum von 3, niemals aber eine andere Zahl, wiederfinden.

Digitized by Google

2. *Salpetersaures Kupferoxyd;* CuO, $N_2 O_5$, 3 aq. oder CuO, $N_2 O_5$, $3 H_2O + 3$ aq. Es gibt zwei neutrale Salze von Salpetersäure mit Kupferoxyd, wovon das eine in Prismen, das andere in rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Nach meinen Versuchen enthält ersteres 3, letzteres 6 Atome Wasser. Beide sind zerfliefslich. Die Krystalle des Salzes mit 6 At. Wasser werden im leeren Raume über Schwefelsäure bald undurchsichtig, und verlieren leicht die Hälfte (3 At.) ihres Wassers. Die anderen 3 At. werden stärker zurückgehalten.

3. *Basisch salpetersaures Kupferoxyd;* H_2O, $N_2 O_5$, 3 CuO. Bekanntlich zersetzt sich das salpetersaure Kupferoxyd bei 204 — 260°, es entwickelt sich Salpetersäure und Wasser und es bleibt ein basisches Salz, das 1 Atom Wasser und 3 At. Kupferoxyd enthält. Ich fand, dafs diese Zersetzung bei einer Temperatur vor sich geht, welche 65° nicht überschreitet; es scheint überdiefs, dafs keins der 3 At. Wasser, die zur Constitution gehören, ausgetrieben werden kann, ohne von einer entsprechenden Menge Säure begleitet zu seyn, so dafs beim Erhitzen des Salzes sich Salpetersäure und Wasser als salpetersaures Wasser (mit 3 Atome Wasser) entwickeln. Es werden hierbei 3 At. krystallisirtes salpetersaures Kupferoxyd 3 (CuO, $N_2 O_5$, 3 aq.) umgewandelt in 2 Atome salpetersaures Wasser (H_2O, $N_2 O_5$, 3 aq.) und in 1 At. basisch salpetersaures Kupferoxyd H_2O, $N_2 O_5$, 3 CuO.

Ich bin überzeugt, dafs bei der Zersetzung des neutralen salpetersauren Salzes in der Wärme, aufser dem mit 3 Atome Kupferoxyd, kein anderes basisches Salz erhalten werden kann. Letzteres läfst sich der Temperatur des geschmolzenen Bleis aussetzen und das hierbei noch unzersetzte grüne Salz fand sich in seiner Zusammensetzung fast nicht verändert. In einer Röhre erhitzt liefert es salpetersaure und salpetrigsaure Dämpfe; bei einer Temperatur, die unter dem Schmelzpunct des Bleis liegt, hält es das Wasser noch zurück.

Digitized by Google

Das basisch salpetersaure Kupferoxyd verdient aufmerksam untersucht zu werden; denn die basischen Salze aus der Klasse der Magnesiaoxyde, die eine bestimmte Zusammensezzung haben können, sind viel weniger zahlreich, als man allgemein annimmt. Ich habe dieses Salz durch die sonderbare Formel H_2O, N_2O_5, 3 CuO ausgedrückt, und glaube, dafs das einzige Atom Wasser, welches darin enthalten ist, wirklich die Basis des Salzes ist, während die 3 At. Kupferoxyd das Wasser ersetzen, das zur Constitution des Salpetersäurehydrats gehört, was neues Licht auf die Constitution der basischen Salze wirft. Der Ueberschufs an Metalloxyd, den sie enthalten, kann nicht bei allen basisch seyn, und vorstehendes Salz liefert uns ein Beispiel davon; das Oxyd nimmt darin eine Stelle ein, welche man bis jetzt nur allein dem Wasser aufbewahrt glaubte; wenn wir wahrnehmen, dafs das Wasser und das Kupferoxyd als Basen grofse Analogie mit einander haben, warum dehnen wir diese nicht bis dahin aus? warum soll das Kupferoxyd in der Zusammensetzung eines Salzes nicht die Stelle des zur Constitution gehörenden Wassers oder des Krystallwassers einnehmen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs alle Salze, ohne Ausnahme, in ihrer Zusammensezzung neutral sind. Ueberall wo, wie in den basischen Salzen, das Metalloxyd in Ueberschufs vorhanden ist, kann man der ganzen Menge oder einem Theil desselben jede andere Rolle, als die basische einräumen und man wird so das Neutralsalz, seiner Zusammensetzung oder Formel nach, wieder haben; ich behalte mir vor auf diesen Gegenstand später wieder zurückzukommen.

Die Vorstellung, die wir uns von der Constitution des basisch salpetersauren Kupferoxyds gebildet haben, wird besonders noch durch folgende Beobachtung unterstützt. Bringt man schwarzes Kupferoxyd mit der concentrirtesten Salpetersäure zusammen, so bildet sich, selbst bei grofsem Ueberschufs

Digitized by Google

an Säure, ein basisches Salz. Das Oxyd wird in ein grünes Pulver umgewandelt, wovon die überschüssige Säure sich so gut wie möglich abscheidet. Das Pulver ist grofsentheils im Wasser unlöslich; die angewendete concentrirte Säure enthält also nicht das zur Constitution und zur Bildung eines neutralen salpetersauren Kupferoxyds nothwendige Wasser, und dieses Salz kann folglich nicht entstehen; wenn aber das salpetersaure Wasser durch Kupferoxyd das fehlende, zur Constitution gehörende, Wasser ersetzt, so dafs salpetersaures Wasser verbunden mit 3 At. Kupferoxyd entsteht, wird sich dann dieses Salz nicht bilden können? Behandelt man dagegen das nemliche schwarze Kupferoxyd mit Salpetersäure, deren spec. Gew. 1,42 nicht überschreitet, so bildet sich nur neutrales und kein basisches Salz.

Diese Betrachtungsweise ist noch nothwendig, um die Kraft zu erklären, mit welcher in dem basischen Salze das einzige Atom Wasser zurückgehalten wird, da ungeachtet des grofsen Ueberschusses an Oxyd, das Wasser ohne Zersetzung des Salzes nicht ausgetrieben werden kann.

4. *Neutrales und basisches salpetersaures Wismuthoxyd;* $BiO, N_2 O_5$, 3 aq. und $H_2O, N_2 O_5$, 3 BiO? Man nimmt an, dafs das neutrale Salz, wie das Kupferoxydsalz, 3 At. Wasser enthält; seine Constitution scheint ähnlich zu seyn.

Von dem, zur Constitution dieses Salzes gehörenden, Wasser kann nichts ohne dessen Zersetzung ausgetrieben werden. Bei einer Temperatur, die 26° nicht überschreitet, verliert es in der That seine Säure; die Krystalle trennen sich bei 100° in 2 Theile, einen festen und einen flüssigen; ersteres ist wahrscheinlich basisch salpetersaures Salz, während das andere Salpetersäurehydrat ist, das viel salpetersaures Wismuthoxyd aufgelöst enthält; es ist aber kein saures Salz. Der flüssige Theil wird beim Erkalten so schnell fest, dafs das feste Product nicht als bestimmte Verbindung erhalten werden kann.

Digitized by Google

28,61 Gr. schönkrystallisirtes Salz liefsen beim Glühen 14,16 Gr. geschmolzenes Wismuthoxyd, welches Resultat mit der oben angenommenen Zusammensetzung dieses Salzes übereinstimmt.

			gefunden		berechnet
Wismuthoxyd	14,16	—	100	—	100
Salpetersäure und Wasser	14,45	—	102,04	—	102,72
	28,61	—	202,04	—	202,72.

Es scheint aufserdem, dafs sich 3 At. wasserhaltiges salpetersaures Wismuthoxyd, bei hoher Temperatur getrocknet, umwandeln in 2 At. Salpetersäurehydrat und in ein basisches Salz, das die nemliche Zusammensetzung hat, wie das basisch salpetersaure Kupferoxyd.

28,61 im Sandbad getrocknetes salpetersaures Wismuthoxyd verloren bei einer den Schmelzpunkt des Zinns überschreitenden Temperatur 9,29 Gr. und hielten 5,16 Gr. flüchtiger Materie zurück, was zu folgender Zusammensetzung führt:

			gefunden		berechnet
Wismuthoxyd	14,16	—	100,	—	100, *)
flüchtige Materie . . .	5,16	—	36,44	—	34,24
	19,32	—	136,44	—	134,24.

Ein Theil krystallisirtes salpetersaures Wismuthoxyd, bei einer Temperatur ausgetrocknet, die 78° nicht überschritt, bis sich sein Gewicht nicht mehr verminderte, ergab die Zusammensetzung:

Wismuthoxyd . . .	21,24	—	100,
flüchtige Materie . .	7,57	—	35,64
	28,81	—	135,63.

*) Diese Verhältnisse entsprechen der Zusammensetzung des basisch salpetersauren Wismuthoxyds nicht, denn nach der Formel $N_2 O_5$, 3 BiO + aq. sollten auf 100 Th. Oxyd nur 26,7 flüchtige Materie erhalten werden; das Salz was hier zurückbleibt ist entweder $N_2 O_5$, 2 BiO (auf 100 Th. Oxyd 34,3 flüchtige Materie) oder es enthält auf 3 At. Wismuthoxyd 1 At. Salpetersäure und 3 Atome Wasser (auf 100 Th. Oxyd 34,27 flüchtige Materie). D. R.

Digitized by Google

Diese Versuche scheinen darzuthun, dafs das basisch salpetersaure Wismuthoxyd bei einer Temperatur von 78° erhalten werden kann und dafs es sich bis auf 260° ohne Zersetzung erhitzen läfst.

Mehrere andere Versuche wurden in der Absicht angestellt durch Einwirkung der Wärme auf dieses basische Salz ein anderes basisches Salz zu erhalten, aber vergeblich. Das Salz wurde partiell zersetzt bei verschiedenen Temperaturen unter der Rothglühhitze, es ergab sich keine bestimmte Verbindung. Es ist also das beschriebene Salz wahrscheinlich das einzige basisch salpetersaure Wismuthoxyd, das bestehen kann.

Die kleinen geperlten Krystalle, die man erhält, wenn man das neutrale Salz in eine nicht zu grofse Menge Wasser wirft, haben dieselbe Zusammensetzung, wie das, in der Wärme dargestellte, basische Salz.

5. *Salpetersaures Zinkoxyd;* ZnO, N_2O_5, + 6 aq. Man erhält es leicht durch Auflösen des Zinks in Salpetersäure; es ist in Wasser sehr leicht löslich und etwas zerfliefslich.

29,17 Gr. dieser Krystalle hinterliefsen beim Glühen 7,86 Gr. Zinkoxyd. Dieser Versuch gibt 0,2694 Oxyd, was sich sehr der Quantität nähert (0,2713), welche ein Salz liefern würde, was 6 At. Wasser enthält. Bei 100° verliert das Salz 0,18 Wasser, oder die Hälfte der Quantität, welche es enthalten soll, nämlich 0,3639, aber es verliert bei dieser Temperatur keine Säure, woraus sich ergibt, dafs es dieselbe Zusammensetzung wie das salpetersaure Kupferoxyd besitzt, es wird aber bei einer so niederen Temperatur nicht zersetzt. Der Wassergehalt kann indefs nicht auf weniger als 3 At., ohne Säureverlust, reducirt werden. Es scheint ein basisch salpetersaures Zinkoxyd zu existiren, das dem entsprechenden Kupfersalz ähnlich ist.

6. *Salpetersaure Magnesia;* MgO, N_2O_5, + 6 aq. 27,12 Gr. krystallisirtes Salz hinterliefsen nach dem Glühen

Digitized by Google

4,3 Gr. ätzende Magnesia, wornach 6,17 Wasser oder 6 Atome in dem Salz enthalten sind. Die salpetersaure Magnesia kann einer Hitze ausgesetzt werden, wobei Blei schmilzt, ohne von ihrer Säure zu verlieren. Bei dieser hohen Temperatur wird der Wassergehalt auf 1 At. vermindert, das nicht ohne Säureverlust ausgetrieben werden kann. Das zurückbleibende geschmolzene Salz ist durchsichtig und löst sich in Wasser vollkommen auf.

19,40 Gr. dieser Krystalle, die 7,71 Gr. Wasser enthalten, verloren beim Erhitzen im Sandbade bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand, 6,60 Gr., was genau $\frac{5}{6}$ des in dieser Verbindung enthaltenen Wassers ausdrückt. 19,76 Gr., die 8,28 Wasser enthalten, verloren unter ähnlichen Umständen 6,77, was sich sehr 5 At. Wasser (6,90) nähert.

Das von der salpetersauren Magnesia zurückgehaltene eine Atom Wasser wird, beim Erhitzen dieses Salzes auf 315—371° mit 1 At. salpetersaurem Kali, weder ersetzt noch ausgetrieben. Hieraus ergiebt sich, dafs die salpetersaure Magnesia keine Neigung besitzt ein Doppelsalz zu bilden. Es ist wahrscheinlich, dafs diese eigenthümliche und innige Verbindung derselben mit einem Atom Wasser nicht in den Krystallen der gewöhnlichen wasserhaltigen salpetersauren Magnesia vorhanden ist; man kann sie als das Resultat einer neuen Anordnung der Bestandtheile dieses Salzes, unter Einflufs einer hohen Temperatur betrachten. Basisch salpetersaure Magnesia, dem Kupfersalz entsprechend, scheint nicht zu existiren.

Ich versuchte mehreremale salpetersaure Doppelsalze zu bereiten, wenn man aber salpetersaures Kali oder Ammoniak mit salpetersaurer Magnesia, Zink- oder Kupferoxyd vermischt, so scheiden sich diese Salze beim Krystallisiren wieder von einander. Die meisten salpetersauren Salze, die nicht der Magnesiareihe angehören, sind wasserfrei, wie das salpetersaure Kali, Natron, Baryt, Strontian, Bleioxyd u. s. w., und bedürfen keiner neuen Untersuchungen.

Digitized by Google

III. Von den phosphorsauren Salzen.

So viel wir jetzt wissen, ist die Phosphorsäure die einzige Säure, *) die sich mit den Basen in 3 verschiedenen Verhältnissen verbinden und aufser der gewöhnlichen Klasse von Salzen, die auf 1 At. einer Säure 1 At. eines Oxyds als Base enthalten, zwei andere anormale Klassen von Salzen bilden kann in denen 2 und 3 At. der Base mit 1 At. der Säure verbunden sind: dies sind die *pyrophosphorsauren* und die *gewöhnlichen phosphorsauren Salze*. Die Arseniksäure bildet nur eine Klasse von Salzen, allein diese Klasse ist anormal, da sie, wie die gewöhnlichen phosphorsauren Salze, 3 At. Basis auf 1 At. Säure enthalten. Diese anormalen phosphorsauren und arseniksauren, und vielleicht die phosphorigsauren Salze, sind wie ich glaube, die einzigen bekannten Salze, auf welche die Vorstellung eines gewöhnlichen basischen Salzes wirklich anwendbar ist; einzig und allein in den Formeln dieser Salze mufs mehr als ein At. einiger Oxyde als Basis gegen 1 Atom Säure auftreten. Alle anderen sogenannten basischen Salze sind wahrscheinlich Neutralsalze, wie ich dieſs für das basisch salpetersaure Kupferoxyd zu zeigen versucht habe; in der That bieten sie alle mit diesem Salze, in ihrer geringen Löslichkeit und ihren anderen Eigenschaften, Analogie dar, während sie mit den Klassen der phosphorsauren und arseniksauren Salze, die wirklich mehr als ein At. Basis enthalten, keine Aehnlichkeit haben. In der folgenden Tabelle sind die Formeln der wichtigsten phosphorsauren Salze nach einer neuen Nomenclatur zusammengestellt:

Erste Klasse.

Einbasisches phosphorsaures Wasser (Metaphosphorsäurehydrat) H_2O, P_2O_5.

Einbasisches phosphorsaures Natron (metaphosphorsaures Natron) NaO, P_2O_5.

*) Siehe Constitution der organ. Säuren von J. L., Annal. Bd. 26 S. 113.

Digitized by Google

Zweite Klasse.

Zweibasisches phosphorsaures Wasser (Pyrophosphorsäurehydrat) $2\ H_2O,\ P_2\ O_5$.

Zweibasisches phosphorsaures Natron und Wasser $NaO,\ H_2O,\ P_2\ O_5$.

Zweibasisches phosphorsaures Natron; $2\ NaO, P_2\ O_5 + 10$ aq.

Dritte Klasse.

Dreibasisches phosphorsaures Wasser (gewöhnliches Phosphorsäurehydrat) $3\ H_2O,\ P_2\ O_5$.

Dreibasisches phosphorsaures Wasser und Natron (saures phosphorsaures Natron) $2\ H_2O,\ NaO,\ P_2\ O_5 + 2$ aq.

Dreibasisches phosphorsaures Natron und Wasser (phosphorsaures Natron) $2\ NaO,\ H_2O,\ P_2\ O_5 + 24$ aq.

Dreibasisches phosphorsaures Natron, Ammoniak und Wasser (mikrokosmisches Salz) $NaO, N_2\ H_8\ O, H_2O, P_2\ O_5 + 8$ aq.

Dreibasische phosphorsaure Magnesia und Wasser $2\ MgO,\ H_2O,\ P_2\ O_5 + 2\ H_2O + 12$ aq.

Dreibasische phosphorsaure Magnesia und Ammoniak, $2\ MgO,\ N_2\ H_3O,\ P_2\ O_5 + 2\ H_2O + 10$ aq.

Meine Absicht ist auf immer die Bezeichnungen *pyrophosphorsaure, metaphosphorsaure* und *gewöhnliche phosphorsaure Salze* zu verwerfen, die darauf hindeuten, dafs die Phosphorsäure in diesen Klassen von Salzen eine verschiedene Natur besitzt oder auf eine unbekannte Weise darin modificirt ist. Diese Ansicht wurde hervorgerufen durch die Hartnäkkigkeit, mit welcher die Phosphorsäure mit einer constanten Anzahl von Atomen der Basis verbunden bleibt, selbst wenn man die Natur der Basis, durch Zersetzung der primitiven Verbindung ändert. Aber diefs ist eine Erscheinung, die absolut analog mit der ist, welche wir bei der Bildung der verschiedenen Sulfüre oder Chlorüre, durch Zersetzung von zwei oder mehreren Oxydationsstufen des nemlichen Metalls, des Queck-

Digitized by Google

silber-Oxyds und Oxyduls z. B., mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure wahrnehmen. Das Metall bleibt bei einer Menge von ähnlichen Zersetzungen in seinem gleichen Sättigungszustand; geradeso verhält sich die Phosphorsäure, da in dem einen wie in dem andern Falle die Zersetzung durch eine Substitution nach Aequivalenten vor sich geht.

Es ist hierbei schwierig zwei Salze, die beide der dreibasischen Klasse angehören, durch den Namen zu unterscheiden; wie z. B. das zweifachsaure und gewöhnliche phosphorsaure Natron, die beide Natron und Wasser als Basis enthalten. Dieſs vermeidet man, wenn man die Base, wovon das Salz 2 At. enthält, zuerst ausdrückt. So wäre also das zweifachsaure phosphorsaure Natron „phosphorsaures Wasser und Natron", und das gewöhnliche Salz „phosphorsaures Natron und Wasser"; beide sind dann gleichzeitig auch als *dreibasische* Salze characterisirt.

Was ich nun noch in Betreff der phosphorsauren Salze anführen muſs, bezieht sich vorzugsweise auf die drei letzten Salze, deren Formeln in der vorstehenden Tabelle gegeben sind; sie gehören der Klasse der dreibasischen phosphorsauren Salze an, und wurden in meiner ersten Abhandlung über die phosphorsauren Salze nicht untersucht. Ich will einige Beobachtungen, die als Vervollständigung dieser Abhandlung zu betrachten sind, mittheilen.

1. Das zweibasische phosphorsaure Wasser (die Pyrophosphorsäure) besitzt sehr bedeutende Stabilität. Ich habe eine verdünnte und eine andere concentrirte Auflösung dieses Salzes 5 — 6 Monate lang aufbewahrt, ohne daſs eine Umwandlung oder Bildung von dreibasischem phosphorsauren Wasser zu bemerken gewesen wäre.

2. Ein zweibasisches phosphorsaures Salz, wie das Kalisalz, z. B. ist nicht krystallisirbar. Solche Salze können in Auflösung, niemals aber trocken, bestehen. Das nemliche

Digitized by Google

gilt für das zweibasische phosphorsaure Ammoniak; wir kennen das pyrophosphorsaure Ammoniak nur in Auflösung. Bei langsamem Verdampfen nimmt aber die Auflösung des zweibasischen phosphorsauren Wassers und Ammoniak ein anderes Atom basisches Wasser auf, und krystallisirt dann als dreibasisches phosphorsaures Wasser und Ammoniak.

3. Es gelang mir das dreibasische phosphorsaure Kali und das dreibasische phosphorsaure Wasser und Kali zu krystallisiren, niemals erreichte ich diefs aber mit dem dreibasischen phosphorsauren Kali und Wasser, welches nach der alten Ansicht neutrales phosphorsaures Kali wäre.

4. Man kann das zweibasische und das dreibasische phosphorsaure Wasser mit einer Auflösung von Aetzkali im Ueberschufs behandeln, ohne dafs ein Niederschlag oder wenig lösliche Verbindung sich bildet. Nur das einbasische phosphorsaure Wasser bildet mit Kali eine schwerlösliche Verbindung.

A. Dreibasisches phosphorsaures Natron, Ammoniak und Wasser; mikrokosmisches Salz;

$$NaO,\ N_2\ H_8\ O_8,\ H_2O,\ P_2\ O_5 + 8\ aq.$$

Ich habe die Analyse dieses Salzes mehrmals wiederholt und immer dasselbe Resultat wie Mitscherlich erhalten. Bis jetzt wurde es als ein Doppelsalz oder als eine Verbindung von phosphorsaurem Natron mit phosphorsaurem Ammoniak betrachtet; man kann aber alsdann nicht erklären, warum diese sonderbaren Salze sich zusammen verbinden; aufserdem kommt eine Verbindung von Natronsalzen mit Ammoniaksalzen äufserst selten vor.

Die gegebene Formel scheint der wahre Ausdruck der Constitution dieses Salzes zu seyn. Es ist hiernach blofs ein dreibasisches phosphorsaures Salz, worin die 3 At. der Basis verschieden sind; diese sind nemlich Natron, Ammoniumoxyd und Wasser, und es enthielte alsdann 8 Atome Krystallwasser. Das Wasser, so wie das Ammoniak des Ammoniumoxyds läfst

Digitized by Google

sich daraus durch gut regulirte Hitze austreiben; das basische Wasser bleibt zurück und es bildet sich das Salz NaO, $2\ H_2O$, P_2O_5.

Ich suchte ein dreibasisches phosphorsaures Salz darzustellen, welches 2 At. Natron und 1 At. Ammoniumoxyd enthielte; dieses Salz scheint aber nicht bestehen zu können, denn beim Hineinleiten von Ammoniakgas in eine concentrirte und heifse Auflösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron bildet sich ein schwacher Niederschlag von dreibasischem phosphorsauren Natron nebst rhomboidalen Krystallen von unzersetztem gewöhnlichen phosphorsauren Salz.

Mengt man zweibasisches phosphorsaures Natron mit zweibasischem Kalisalz zusammen, so scheint sich auch kein neues Salz zu bilden, das erstere krystallisirt heraus, das andere nicht.

B. Dreibasische phosphorsaure Salze mit Oxyden aus der Magnesiareihe.

1. *Dreibasisches phosphorsaures Zinkoxyd und Wasser;* $2\ ZnO$, H_2O, $P_2O_5 + 2$ aq.

Dieses fast unlösliche Salz erhält man in kleinen, silberglänzenden Blättchen, wenn man 3 Unzen (93,34 Gram.) schwefelsaure Magnesia mit 4 Unzen (124,30 Gr.) phosphorsaurem Natron, beide in 2 Pfund (745 Gr.) heifsem Wasser gelöst, zusammenmischt.

Einer Temperatur ausgesetzt, die den Schmelzpunkt des Zinns überschreitet, behalten diese Krystalle noch ihren Glanz; sie verlieren aber $\frac{2}{3}$ ihres Wassers und ihre Zusammensetzung ist alsdann $2\ ZnO$, H_2O, P_2O_5.

Die in vorstehendem Versuch ausgetriebenen 2 At. Wasser waren nichtsdestoweniger stark an das Salz gebunden, da sie bei 100° nicht entfernt werden konnten; sie gehören also auch zur Constitution des Salzes und finden sich in allen phosphorsauren Salzen dieser Klasse.

Digitized by Google

In der Rothglühhitze schmilzt dieses Salz und wird wasserfrei; es bleibt aber in verdünnten Säuren löslich.

2. *Dreibasische arseniksaure Magnesia und Wasser;* $2\,MgO,\ H_2O,\ As_2\,O_5 + 2\,H_2O + 12$ aq.

Dieses Salz setzt sich ab, wenn man die verdünnten Auflösungen von 500 Grm. arseniksaurem Natron und 300 Grm. schwefelsaurer Magnesia zusammenmischt. Es enthält in Allem 15 Atome Wasser wovon 3 Atome bei 100° zurückgehalten und 12 At. ausgetrieben werden. Es gleicht in dieser Hinsicht dem vorhergehenden Salze.

In starker Rothglühhitze wird es, wie das correspondirende phosphorsaure Salz, in verdünnten Säuren unlöslich.

3. *Dreibasische phosphorsaure Magnesia und Wasser;* $2\,MgO,\ H_2O,\ P_2\,O_5 + 2\,H_2O + 12$ aq.

Dieses Salz erhält man, nach Verlauf von 24 Stunden, in deutlichen prismatischen Krystallen, wenn man 2 Unzen schwefelsaure Magnesia mit 3 Unzen phosphorsaurem Natron, jedes in 2 Pf. Wasser gelöst, mischt. Die Krystalle erfordern das 1000fache Gewicht Wasser zur Auflösung. Bei 100° verlieren sie von den 15 At. Wasser, welche sie enthalten, 8 At. Von den 7 At., die zurückgehalten werden, ist das eine basisch, und schwierig auszutreiben; nach einer Reihe von Versuchen ist es indessen wahrscheinlich, obschon ich niemals sehr genaue Resultate erhielt, dafs die anderen 6 At. Wasser sich immer zu zwei und zwei, bei Temperaturen von 100 — 176°, entwickeln.

Wir können demnach mit vieler Wahrscheinlichkeit die aufeinanderfolgenden Verbindungen dieses Salzes mit Wasser durch die Formel $2\,MgO,\ H_2O,\ P_2\,O_5 + 2\,H_2O + 2\,H_2O + 2\,H_2O + 8$ aq. ausdrücken.

Eine dreibasische phosphorsaure Magnesia, worin die 3 At. Basis Magnesia sind, erhält man, in Gestalt eines unlöslichen Niederschlags, wenn dreibasisches phosphorsaures Na-

Digitized by Google

tron mit schwefelsaurer Magnesia gemischt wird. Bei 100° hält es 5 At. Wasser zurück; in der Rothglühhitze wird es glänzend, bleibt indessen, selbst nach dem Weifsglühen, in Säuren löslich. Ein anderes dreibasisches Salz, das 2 Atome Wasser und 1 At. Magnesia als Basis enthielte, und welches die Reihe vollzählig machen würde, konnte ich nie darstellen; es scheint nicht bestehen zu können.

Einbasische phosphorsaure Magnesia, die sich nicht mit einbasischem phosphorsauren Natron und schwefelsaurer Magnesia darstellen läfst, schlägt sich indefs bald als weicher, klebriger Körper nieder, wenn man anstatt schwefelsaurer Magnesia das essigsaure Salz nimmt.

4. *Dreibasische phosphorsaure Magnesia und Ammoniak;* $2\,MgO,\ N_2\,H_8\,O,\ P_2\,O_5 + 2\,H_2O + 10$ aq.

Dieses Salz ist der bekannte körnige Niederschlag, der entsteht, wenn man ein Magnesiasalz mit einigen dreibasischen löslichen phosphorsauren Salzen mischt, denen man vorher Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt hat. Ich habe mir viele Mühe gegeben die wahre Constitution dieses Salzes zu erforschen und 7 oder 8 verschiedene Proben analysirt, die mit oder ohne freies Ammoniak dargestellt waren. Ich fand, dafs es nur ein dreibasisches Salz der Art gibt, obschon man oft deren zwei angenommen hat. Es enthält nur 1 Aeq. (2 At.) Ammoniak, anstatt 2 Aeq., wie diefs Riffault vermuthete.

Zur Darstellung dieses Salzes löst man in 4 Pf. (1491 Gr.) heifsem Wasser, das 200 Grain (12,95 Grm.) Ammoniak enthält, 350 Grain (22,67 Grm.) krystall. phosphors. Natron, 100 Grain (6,47 Grm.) Salmiak, und 200 Grain krystall. schwefelsaure Magnesia. Der Niederschlag bildet sich nach und nach und die Flüssigkeit wird alkalisch. Er wird mit kaltem Wasser schwach gewaschen und an der Luft bei 18°, ohne künstliche Wärme getrocknet. Mittelst derselben Materialien, aber indem man das Ammoniak wegläfst, erhält man ein Salz von

Digitized by Google

derselben Zusammensetzung, aber in geringerer Menge, und die Mutterlauge bleibt sauer. Erhitzt man es im Wasserbade in einer kleinen Retorte auf 100°, so gehen 10 At. Wasser, ohne eine Spur Ammoniak über. Von den 3 At. die zurückbleiben, scheint das eine mit dem Ammoniak zu Ammoniumoxyd verbunden zu seyn, während die beiden anderen zur Constitution der dreibasischen phosphorsauren Magnesia und Wasser gehören.

Es wäre dieses Salz demnach kein Doppelsalz, sondern es wäre vielmehr entstanden durch Substitution von Ammoniumoxyd an die Stelle des basischen Wassers in der dreibasischen phosphorsauren Magnesia; nach dieser Ansicht ist es dreibasische phosphorsaure Magnesia und Ammoniumoxyd, worin die Sauerstoffmenge in der Magnesia doppelt so grofs ist wie die des Ammoniumoxyds. Es ist der Repräsentant einer Klasse von dreibasischen phosphorsauren Salzen, in welchen die Magnesia durch andere mit ihr isomorphen Oxyde ersetzt ist. Zwei dieser Salze wurden von Prof. Otto in Braunschweig entdeckt und sorgfältig untersucht. *)

Die von Otto angestellte Analyse des Salzes, das wir dreibasisches phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak nennen, stimmt mit der vorhergehenden genau überein, nur fand er darin 12 At. Wasser anstatt 13. Ich schreibe diesen Wasserverlust dem Umstand zu, dafs Otto zum Waschen seines Salzes heifses Wasser anwendete. Das dreibasische phosphorsaure Eisenoxydul-Ammoniak ist besonders defshalb interessant, weil es immer nur mit 3 At. Wasser niederfällt, was genau dieselbe Zusammensetzung ist, die wir bei dem bei 100° getrockneten Magnesiasalze gefunden haben. Die Constitution dieses Salzes läfst sich durch die Formel $2\,FeO,\ N_2\,H_8\,O,\ P_2\,O_5 + 2$ aq. ausdrücken.

*) Annal. d. Pharm. Bd. VIII. S. 173 u. Bd. XVI. S. 199.

Digitized by Google

Unter dem Namen paraphosphorsaures Natron, Ammoniak und Manganoxydul beschreibt Otto noch ein anderes Salz, welches keiner der Klassen von phosphorsauren Salzen angehört, womit ich mich beschäftigt habe; es ist aber möglich dafs es eine Verbindung von zwei zweibasischen phosphorsauren Salzen ist. Seine Bestandtheile sind $2\,P_2\,O_5$, $2\,MnO$, $N_2\,H_8\,O + 6$ aq. Es wird mit zweibasischen phosphorsauren Salzen dargestellt, und nach der älteren Ansicht würde man sagen, dafs es Pyrophosphorsäure enthalte.

IV. Von den schwefelsauren Salzen.

In einer früheren Arbeit*) über das zur Constitution der schwefelsauren Salze gehörende Wasser habe ich vorzugsweise das schwefelsaure Wasser und die schwefelsauren Salze der Magnesiaoxyde untersucht. Alle diese Salze enthalten 1 At. Wasser, das zu ihrer Constitution gehört (oder salinisches Wasser), welches bei den schwefelsauren Doppelsalzen durch 1 At. eines schwefelsauren Alkali's ersetzt ist. Dies wird aus nachstehenden Formeln deutlich:

Schwefelsaures Wasser,

(Säure von 1,78 spec. Gew.) $H_2O,\ SO_3\ H_2O$.

Schwefelsaure Magnesia $MgO,\ SO_3\ H_2O + 6$ aq.

Schwefelsäure Magnesia u. Kali $MgO,\ SO_3\ KO, SO_3 + 6$ aq.

Schwefelsaures Wasser u. Kali $H_2O,\ SO_3\ (KO,\ SO_3)$.

Die Erfahrung zeigt, dafs die schwefelsaure Magnesia und Zinkoxyd, wenn sie mit schwefelsaurem Kali gemischt werden, bei einer viel niederern Temperatur, als dies für sich geschieht, ihr Wasser abgeben, wobei das Kalisalz das salinische Wasser des anderen Salzes ersetzt, wenn sie auch vollkommen trocken zusammengebracht werden.

Es wurde in dieser Abhandlung angegeben, dafs das doppeltschwefelsaure Kali als ein Doppelsalz von schwefelsaurem

*) Annal. d. Pharm. Bd. XX. S. 141.

Digitized by Google

Wasser mit schwefelsaurem Kali betrachtet werden müsse und folglich in seiner Zusammensetzung wirklich neutral sey; eine Ansicht, die, wie ich glaube, schon von Mitscherlich ausgesprochen wurde. Das einzige Hindernifs, welches sich der Ausdehnung dieser Annahme auf *alle* für gewöhnlich als saure Salze betrachteten Verbindungen entgegenstellt, ist das saure chromsaure Kali, das ohne Zweifel kein Wasser enthält. Man kann sagen, dafs dieses ein eigentliches saures Salz ist. H. Rose hat aber in der letzten Zeit einige Beobachtungen über die wasserfreie Schwefelsäure publicirt *), die vielleicht über die wahre Constitution des rothen chromsauren Kali's Aufschlufs geben können. Er fand, dafs der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium ohne Zersetzung absorbirt wird, und dafs bestimmte Verbindungen dabei entstehen, die schon durch blofse Auflösung in Wasser wieder aufgehoben werden.

Es gibt, nach ihm, eine Klasse von Verbindungen der Schwefelsäure *mit den Salzen*. Es mufs nun die, mit der Schwefelsäure isomorphe, Chromsäure Verbindungen eingehen, welche ich für analog halte. Man kann also sagen, dafs sie mit dem gelben oder neutralen chromsauren Kali das rothe Salz und mit Chlorkalium das Peligot'sche Salz bildet; diese unterscheiden sich von den entsprechenden, von H. Rose mit Schwefelsäure dargestellten Verbindungen nur dadurch, dafs sie beständiger sind, was ohne Zweifel in der schwachen Affinität der Chromsäure zum Wasser, im Vergleich mit der der Schwefelsäure für diese Flüssigkeit, seinen Grund hat. Wir können folglich mit Recht vermuthen, nicht dafs das rothe chromsaure Kali eine Verbindung von 2 At. Chromsäure mit 1 At. Kali ist, sondern dafs es durch Vereinigung von 1 At. Chromsäure mit 1 At. gelbem chromsaurem Kali entsteht,

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIX. S. 184.

Digitized by Google

was durch die Formel $(KO, Cr O_3) Cr O_3$ ausgedrückt wird. Das rothe chromsaure Kali gehört demnach einer neuen Reihe von Verbindungen an, die wesentlich von den eigentlichen Salzen, die ein Oxyd als Basis enthalten, abweicht. Es steht folglich dieses Salz keineswegs der Annahme entgegen, dafs „alle Salze ihrer Zusammensetzung nach neutral sind"; die einzigen bekannten Ausnahmen von diesem Gesetz sind, wie ich glaube, die anormalen Klassen der phosphorsauren, phosphorigsauren und arseniksauren Salze.

Ich habe der Untersuchung der basisch schwefelsauren Salze der Magnesiaoxyde, besonders dem basisch schwefelsauren Zink- und Kupferoxyd viele Zeit gewidmet. Man erhält diese Salze gewöhnlich durch partielle Präcipitation von schwefelsaurem Zink- oder Kupferoxyd mit ätzendem Kali. Es wird hierbei schwefelsaures Kali mit niedergerissen, welches sich durch Waschen nicht entfernen läfst. Richtig bereitet enthalten sie 4 At. Metalloxyd auf 1 At. Säure (anstatt 3 Atome Oxyd, wie diefs Berzelius vermuthet hatte) und 4 At. Wasser. Ich konnte mir bis jetzt noch keine richtige Vorstellung von ihrer Constitution machen, noch unter mehreren Ansichten die wahrscheinlichste auswählen. In diesen Salzen ist das Wasser auffallend stark gebunden. Das basisch schwefelsaure Kupferoxyd verliert von seinen 4 At. Wasser keins bei 100°; es gelang mir nicht, selbst beim Schmelzpunkte des Bleis, mehr als 1 At. Wasser auszutreiben.

Die Constitution des basisch schwefelsauren Kupferoxyds scheint sich geändert zu haben, wenn es durch die Wärme alles Wasser verloren hat. Während dem Trocknen geht die dunkle blaue Farbe dieses Salzes ins Olivengrüne über, endlich wird es chocoladebraun, und ist dann wasserfrei. Auf die braune Substanz gegossenes Wasser färbt sich durch Auflösung einer beträchtlichen Menge schwefelsauren Salzes blau, woraus sich schliefsen läfst, dafs das im basischen Salze ur-

Digitized by Google

sprünglich enthaltene Wasser eine wichtige Rolle in seiner Constitution spielt und dafs das basische Salz augenscheinlich zersetzt wird, wenn es in wasserfreies Salz übergeht.

Die *Alaune* bilden die wichtigste Klasse der schwefelsauren Salze; ich hatte aber nie davon zu meiner Disposition, um ihre Constitution mit der der schwefelsauren Alaunerde zu vergleichen, die nur schwierig krystallisirt erhalten werden kann. Das im Kalialaun enthaltene Wasser vermindert sich durch Efflorescenz in einem Dampfbade bei 65° auf 6 Atome; seine Formel ist hiernach $KO, SO_3 + (Al_2 O_3, 3 SO_3 + 6$ aq. $+ 18$ aq.) Eine Analyse des Natronalauns ergab mir, dafs dieser, wie der Kalialaun, 24 Atome Wasser, und nicht 26, enthalte.*)

V. Von den Chlorüren.

Die Verwandtschaft der Wasserstoffsäuren zum Wasser ist nicht bedeutend; wir kennen keine Hydrate der Salzsäure, da die Flüchtigkeit der letzteren die Bildung und Untersuchung solcher Hydrate verhindert; es ist aber wahrscheinlich, dafs sie den Hydraten des Chlormagnesiums etc. entsprechen. Die Chlorüre aus der Klasse der Magnesiaoxyde halten immer und ziemlich stark 2 At. Wasser zurück, die wir als salinisches Wasser betrachten können. So krystallisirt das Kupferchlorid mit 2 Atomen Wasser und nicht mit weniger; mehrere Chlorüre dieser Klasse enthalten aber 2 oder 4 Atome Wasser mehr, wobei die Proportion des Wassers immer ein Multipel von zwei ist.

1. *Kupferchlorid;* $Cu Cl_2$, 2 aq. Die blauen prismatischen Krystalle dieses Salzes werden bei einer Temperatur, die den Siedpunkt nicht überschreitet, braun und verlieren den gröfsten Theil ihres Wassers. 15 Grain verloren in ei-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIII. S. 269.

Digitized by Google

ner viel höheren Temperatur 3,23 Grain Wasser und hinterliefsen 11,77 Kupferchlorid, welches der Luft ausgesetzt bald wieder 3,16 Grain Wasser aufnahm ebenso die ursprüngliche blaue Farbe wieder erhielt. Ich glaube, dafs durch diese Art der Wiederaufnahme des Wassers oft Hydrate entstehen, deren Zusammensetzung defswegen genauer ist, als die aus Auflösungen dargestellten, weil hier kein mechanisch in den Krystallen eingeschlossenes Wasser vorhanden ist, wie dies oft vorkommt.

2. *Manganchlorür;* $MnCl_2$, 2 aq. + 2 aq. 15,53 Grains der fleischfarbenen Krystalle lieferten 22,57 Chlorsilber, entsprechend 9,92 Manganchlorür. Der Verlust, 5,61 Grain, drückt den Wassergehalt, der 36,12 Proc. beträgt, aus. Beim Trocknen bei 100° an der Luft, oder im Vacuo über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, verliert das Salz die Hälfte seines Wassers.

3. *Eisenchlorür;* $FeCl_2$, 2 aq. + 2 aq. Nach drei mit diesem Salze angestellten Analysen beträgt der Wassergehalt darin 4 Atome. Bonsdorff gab kürzlich an, dafs das reine Salz, aus einer sauren Auflösung krystallisirt, 6 Atome Wasser enthalte.

4. *Chlormagnesium;* $MgCl_2$, 2 aq. + 4 aq. 12,65 Gr. krystallisirtes Salz enthalten 4,29 Chlor = 33,91 p. c.; diefs nähert sich sehr der berechneten Zahl 34,69, wenn man annimmt, dafs es 6 At. Wasser enthält.

5. *Chlorcalcium;* $CaCl_2$, 2 aq. + 4 aq. Die Krystalle dieses zerfliefslichen Salzes enthalten, nach dem Trocknen im Vacuo, bis zur anfangenden Efflorescenz, 6 At. Wasser, wie man diefs gewöhnlich annimmt; werden sie aber während der heifsen Jahreszeit 10 Tage lang im leeren Raum über Schwefelsäure gelassen, so werden sie undurchsichtig und glänzend wie Talk, ohne zu zerfallen; der Wassergehalt beträgt alsdann nur noch 2 Atome.

Digitized by Google

6. *Kupferchlorid-Ammonium*; $N_2 H_8 Cl_2 + Cu Cl_2 2 aq.$ Löst man 11 Th. wasserhaltiges Kupferchlorid und 7 Th. Salmiak zusammen auf, so bildet sich bald ein Doppelsalz, das eine Verbindung von 1 At. Chlorammonium mit 1 At. wasserhaltigem Kupferchlorid zu seyn scheint. Dieses Doppelsalz ist weniger löslich als das Kupferchlorid und enthält die 2 At. Wasser, die zu seiner Constitution gehören, stärker zurück; welche beiden Eigenschaften bei einer solchen Verbindung allgemein aufzutreten scheinen.

Das Wasser kann ohne Verflüchtigung von Chlorammonium nicht vollständig ausgetrieben werden, auch erhält man nicht die ganze Quantität, welche es liefern sollte.

Es existirt ein entsprechendes Kupferchlorid-Chlorkalium; ich war aber nicht im Stande analoge Doppelsalze mit Chlormagnesium oder einigen anderen Chlorüren derselben Klasse, anstatt des Kupferchlorids, darzustellen.

Die Chlorüre haben wahrscheinlich ihre Analoga in den Cyanüren; wir kennen aber die einfachen Cyanüre des Eisens, Kupfers etc. sehr wenig. Es ist indessen zu bemerken, dafs die Neigung des Eisen- und Kupfercyanürs sich mit 2 Atomen Cyankalium zu verbinden, durch die Cyanüre des Eisens und Kupfers bedingt seyn kann, die, wie die entsprechenden Chlorüre, 2 Atome Wasser enthalten, das zu ihrer Constitution gehört, und welche bei der Bildung der Doppelcyanüre durch 2 Atome eines Alkalicyanürs ersetzt werden. In der Eisenblausäure ist das Eisencyanür mit 2 Atomen Blausäure verbunden, die die Stelle von 2 Atomen Wasser einnehmen.

Die von Graham untersuchten Salze, deren Zusammensetzung theils die früheren Analysen berichtigt oder bestätigt, sind folgende:

Digitized by Google

Kleesaure Salze.

Krystallisirte Kleesäure	$\overline{O}, H_2O + 2$ aq. (Berz. Lehrb.)
Kleesäurehydrat bei 100°	$\overline{O}, H_2O$. (Berz.)
Kleesaures Zinkoxyd	$\overline{O}, ZnO + 2$ aq. (Schindler, Grah.)
Kleesaure Magnesia	$\overline{O}, MgO + 2$ aq. (Grah.)
Kleesaurer Kalk	$\overline{O}, CaO + 2$ aq. (Grah.)
Kleesaurer Baryt	$\overline{O}, BaO +$ aq. (Bérard, Grah.)
Kleesaures Kali, einf.	$\overline{O}, KO +$ aq. (Grah.)
„ „ zweif.	$\overline{O}_2, KO + 3$ aq. (Grah.)
„ „ vierf.	$\overline{O}_4, KO + 7$ aq. (Bérard, Grah.)
bei 128° getrocknet	$\overline{O}_4, KO + 3$ aq.
Kleesaures Natron	$\overline{O}, NaO$. (Grah.)
„ „ zweif.	$\overline{O}_2, NaO + 3$ aq. (Grah.)
bei 160° getrocknet	$\overline{O}_2, NaO +$ aq. (Grah.)
Kleesaures Kupferoxyd-Kali	$\overline{O}_2, \left.\begin{matrix}CuO\\KO\end{matrix}\right\} + 2$ aq. (Vogel, Grah.)
Dasselbe (nadelförmig)	$\overline{O}_2, \left.\begin{matrix}CuO\\KO\end{matrix}\right\} + \frac{1}{2}$ aq. (Vogel, Grah.)
Klees. Kupferoxyd-Ammoniak	$\overline{O}_2, \left.\begin{matrix}N_2H_6\\KO\end{matrix}\right\} + 2$ aq. (Vogel, Grah.)
Kleesaures Chromoxyd-Kali	$\overline{O}_6, \left.\begin{matrix}Cr_2O_3\\3\,KO\end{matrix}\right\} + 6$ aq. (Grah.)
Kleesaures Eisenoxyd-Kali	$\overline{O}_6, \left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\3\,KO\end{matrix}\right\} + 6$ aq. (Grah.)
Kleesaures Eisenoxyd-Natron	$\overline{O}_6, \left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\3\,NaO\end{matrix}\right\} + 10$ aq. (Grah.)
Dasselbe bei 100° getrocknet	$\overline{O}_6, \left.\begin{matrix}Fe_2O_3\\3\,NaO\end{matrix}\right\} + 6$ aq.

Digitized by Google

Salpetersaure Salze.

Salpetersäurehydrat	$N_2 O_5 + 4$ aq.	
Salpetersaures Kupferoxyd	$N_2 O_5, CuO + 6$ aq.	(Grah.)
Dasselbe	$N_2 O_5, CuO + 3$ aq.	(Grah.)
Basisch salpeters. Kupferoxyd	$N_2 O_5, 3 CuO +$ aq.	(Berz., Grah.)
Salpeters. Wismuthoxyd	$N_2 O_5, BiO +$ aq.	(Berz., Grah.)
Basisch	$N_2 O_5, 3 BiO +$ aq.	(Grah.)
Salpetersaures Zinkoxyd	$N_2 O_5, ZnO + 6$ aq.	(Grah.)
bei 100° getrocknet	$N_2 O_5, ZnO + 3$ aq.	(Grah.)
Salpetersaure Magnesia	$N_2 O_5, MgO + 6$ aq.	(Grah.)
in hoher Temp. getrocknet	$N_2 O_5, MgO +$ aq.	(Grah.)

Phosphor- und arsensaure Salze.

Metaphosphorsäurehydrat	$P_2 O_5 + H_2 O$.
Metaphosphorsaures Natron	$P_2 O_5 + NaO$.
Pyrophosphorsäurehydrat	$P_2 O_5 + 2 H_2 O$.
Pyrophosphors. Natron (sog. saur. S.)	$P_2 O_5 + \left.\begin{matrix} NaO \\ H_2 O \end{matrix}\right\}$
Pyrophosphorsaures Natron	$P_2 O_5, 2 NaO + 10$ aq.
Phosphorsäurehydrat	$P_2 O_5 + 3 H_2 O$.
Phosphorsaures Wasser u. Natron	$P_2 O_5 + \left.\begin{matrix} NaO \\ 2 H_2 O \end{matrix}\right\} + 2$ aq.
Phosphorsaures Natron u. Wasser	$P_2 O_5 + \left.\begin{matrix} 2 NaO \\ H_2 O \end{matrix}\right\} + 24$ aq.
Phosphors. Natron, Amm. u. Wasser	$P_2 O_5 + \left.\begin{matrix} NaO \\ N_2 H_8 O \\ H_2 O \end{matrix}\right\} + 8$ aq.
Phosphors. Magnesia u. Ammoniak	$P_2 O_5 + \left.\begin{matrix} 2 MgO \\ N_2 H_8 O \end{matrix}\right\} + 12$ aq.
bei 100° getrocknet	$P_2 O_5 + \left.\begin{matrix} 2 MgO \\ N_2 H_8 O \end{matrix}\right\} + 2$ aq.

Digitized by Google

Phosphors. Magnesia und Wasser $P_2O_5 + \left.\begin{matrix}2\,MgO\\H_2O\end{matrix}\right\} + 14$ aq.

Phosphors. Zinkoxyd und Wasser $P_2O_5 + \left.\begin{matrix}2\,ZnO\\H_2O\end{matrix}\right\} + 2$ aq.

Phosphors. Eisenoxydul-Ammoniak $P_2O_5 + \left.\begin{matrix}2\,FeO\\N_2H_8O\end{matrix}\right\} + 12$ aq.

bei 100° getrocknet $P_2O_5 + \left.\begin{matrix}2\,FeO\\N_2H_8O\end{matrix}\right\} + 2$ aq.

Arsensaure Magnesia und Wasser $P_2O_5 + \left.\begin{matrix}2\,MgO\\H_2O\end{matrix}\right\} + 14$ aq.

bei 100° getrocknet $P_2O_5 + \left.\begin{matrix}2\,MgO\\H_2O\end{matrix}\right\} + 2$ aq.

Chlorüre.

Kupferchlorid $CuCl_2 + 2$ aq. (Grah.)

Manganchlorür $MnCl_2 + 4$ aq. (Berz., Grah.)

bei 100° getrocknet $MnCl_2 + 2$ aq.

Eisenchlorür $FeCl_2 + 4$ aq. (Berz., Grah.)

Chlormagnesium $MgCl_2 + 6$ aq. (Grah.) (5aq. Murray)

Chlorcalcium $CaCl_2 + 6$ aq. (Berz., Grah.)

im leeren Raum getrocknet $CaCl_2 + 2$ aq. (Grah.)

Kupferchlorid-Chlorammonium $N_2H_8Cl_2 + CuCl_2 + 2$aq.*) (Grah.)

*) Enthält nach Cap und Henry's Analyse, Journ. de Pharm. Dcbr. 1837, nur 1 At. Wasser.

Digitized by Google

Ueber eine neue Verbindung des Cyans mit Eisen;

von *Pelouze.*

Wenn man einen Ueberschufs von Chlorgas in eine Auflösung von Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium strömen läfst, so färbt sich die Flüssigkeit weinroth und nimmt einen lebhaften, durchdringenden Geruch an, in welchem man Chlorcyan, Blausäure und Chlor unterscheidet.

In Berührung mit der Luft sich selbst überlassen oder besser zum Kochen erhitzt, setzt sich daraus ein grünes, leichtes, geschmackloses Pulver ab, welches Cyan, Eisen, Eisenoxyd und Wasser in sehr verschiedenen Verhältnissen enthält und welche in diesem Pulver das Vorhandenseyn mehrerer verschiedener Materien anzuzeigen scheinen.

Dieses grüne Pulver wird an der Luft nach und nach blau und nimmt die Eigenschaften des Berlinerblaus an. Bei 180° verliert es Cyan, Wasser, etwas Blausäure und nach einigen Augenblicken wird es sehr schön und intensiv purpurblau. Um es von Eisenoxyd, welches es immer enthält, und von Berlinerblau, das bisweilen darin ist, zu befreien, wird es mit dem 8 bis 10fachen Gewicht concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt. Das Eisenoxyd löst sich auf, das Berlinerblau zersetzt sich und wenn eine kleine Portion der filtrirten Flüssigkeit durch Wasser sich nicht mehr trübt und nicht mehr blau färbt, so ist die Operation beendigt. Der grüne, gutgewaschene Rückstand wird im leeren Raume ausgetrocknet, bis er nichts mehr an Gewicht verliert.

Es ist alsdann eine vollkommen reine Verbindung, welche die Zusammensetzung $Fe\ Cy_2 + Fe_2\ Cy_6 + 4\ H_2O$ hat. Sie enthält mehr Cyan als das Berlinerblau, woraus sich ihre Umwandlung in letzteren Körper in der Wärme oder durch längere Berührung mit der Luft, mit Leichtigkeit erklärt.

Digitized by Google

Die Quantität Wasser, welche diese Verbindung enthält, ist merkwürdig, denn sein Wasserstoff und Sauerstoff reichen genau hin, um mit dem Cyan Blausäure, und mit dem Eisen, ein der nemlichen Cyanstufe dieses Metalls correspondirendes Oxyd zu bilden, wie dieſs folgende Formeln versinnlichen.

$$FeCy_2 + Fe_2\,Cy_6 + 4\,H_2O = FeO + Fe_2\,O_3 + 4\,H_2\,Cy_2.$$

Die neue Verbindung entspricht dem magnetischen Eisenoxyd, und ihre Existenz läfst die einer analogen Chlorverbindung, welche bis jetzt noch nicht gefunden wurde, vermuthen.

Dieses Cyanür ist viel beständiger als das Berlinerblau. Rauchende Salzsäure zersetzt es nur bei stundenlang fortgesetztem Kochen. Die dabei erhaltene Flüssigkeit enthält ein Gemenge von Eisenchlorür und Eisenchlorid. Chlor zersetzt es noch schwieriger. Durch Kalilauge wird es plötzlich verändert und in *Eisenoxyd* verwandelt, das sich niederschlägt, und in ein Gemenge von Ferrocyan- und Ferridcyan-Kalium, was sich auflöst.

Nach der Menge des niedergefallenen Eisenoxyds ist es wahrscheinlich, dafs die Zersetzung auf folgende Weise vor sich geht:

$$6\,FeCy_2 + 6\,Fe_2\,Cy_6 + 24\,H_2O + 15\,KO =$$
$$5\,Fe_2\,O_3 + \underbrace{Fe_2\,Cy_6 + 3\,KCy_2}_{\text{1 At. rothes Salz.}} + \underbrace{6\,FeCy_2 + 12\,KCy_2}_{\text{6 At. gelbes Salz.}} + 24\,H_2O$$

Durch Ammoniak wird es auf dieselbe Weise zersetzt, aber erst bei längerer Einwirkung.

Ich habe gefunden, dafs die erwähnte grüne Verbindung sich unter ziemlich vielen Umständen bildet. Die ersten Krystallisationen des, nach der Methode von L. Gmelin dargestellten, Ferridcyan-Kaliums sind damit verunreinigt; ebenso erzeugt sich viel davon, wenn saure Flüssigkeiten, besonders in der Wärme, auf das rothe oder auf das gelbe Blutlaugensalz einwirken.

Digitized by Google

Ueber die Produkte der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Stärkmehl und Holzfaser;

von *Demselben.*

Braconnot machte vor einigen Jahren die Beobachtung,*) dafs *concentrirte* Salpetersäure mehrere Substanzen, namentlich Stärkmehl und Holzfaser in eine neue Materie verwandele, welche er *Xyloidin* genannt hat. Zu seiner Darstellung vermischt man Stärkmehl mit seinem mehrfachen Gewicht Salpetersäure und wenn das Gemenge gelöst ist, so setzt man Wasser zu, welches das Xyloidin bald in Gestalt eines weissen, unlöslichen Niederschlags abscheidet, der nur gewaschen und getrocknet werden darf, um ihn rein zu haben.

Die Zusammensetzung dieser Substanz, die verschiedenen Umstände, welche ihre Bildung begleiten, wurden noch nicht untersucht; ihre Haupteigenschaften sind entweder unrichtig festgestellt oder noch völlig unbekannt.

Meine Notiz wird, ohne gerade diese Lücke auszufüllen, das Xyloidin besser kennen lehren und wie ich hoffe, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen der interessantesten Punkte der Geschichte des Stärkmehls lenken.

Wenn man Stärkmehl mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. mischt, so verschwindet ersteres nach einigen Minuten vollkommen; die Flüssigkeit behält die gelbe Farbe der concentrirten Säure und kein Gas entwickelt sich: *unmittelbar* mit Wasser behandelt, läfst sie das Xyloidin vollständig fallen und die filtrirte Flüssigkeit liefert nach dem Abdampfen einen kaum bemerkbaren Rückstand.

---

*) Annal. d. Pharm. Bd. VII. S. 245.

Digitized by Google

Wenn man die Flüssigkeit, anstatt sie sogleich nach der Auflösung der Stärke niederzuschlagen, in einem verschlossenen Gefäfse sich selbst überläfst, so färbt sie sich nach und nach und nimmt die verschiedenen Färbungen eines Gemenges von Salpetersäure und Stickoxydgas an. Wasser bildet darin einen Niederschlag von Xyloidin, dessen Menge mit der Zeit immer geringer wird; nach 2 Tagen, bisweilen selbst nach mehreren Stunden, trübt sich die Flüssigkeit gar nicht mehr. Das Xyloidin wurde zersetzt und vollkommen in eine neue Säure umgewandelt, welche nach dem Verdampfen eine weisse, feste, unkrystallisirbare, zerfliefsliche Masse bildet, deren Gewicht viel mehr beträgt, als das dazu verwendete Stärkmehl. Es bildet sich übrigens, bei dieser Einwirkung, weder Kohlensäure noch Kleesäure.

Das Xyloidin, das erste Product der Salpetersäure mit Stärkmehl, entsteht durch Vereinigung dieser beiden Körper. Es ist gewöhnliches Stärkmehl, in welchem 1 At. Wasser durch ein Atom Salpetersäure ersetzt ist. Das Stärkmehl verwandelt sich alles in diese Substanz und hieraus erklärt sich vollkommen die bedeutende Zunahme an Gewicht, welche man beobachtet, wenn das Xyloidin unmittelbar nach dem Verschwinden der Stärke in der Salpetersäure durch Wasser niedergeschlagen wird. Da ein Ueberschufs an Säure das Xyloidin in eine sehr lösliche Materie, nemlich in die erwähnte neue Säure, verwandelt, so erklärt diefs gleichfalls das von Braconnot erhaltene verschiedene Resultat. Er bekam nemlich von einem bekannten Gewicht Stärke ein gleiches Gewicht Xyloidin, was augenscheinlich daher rührt, dafs ein Theil des letzteren schon zersetzt war. Bei weiterer Verzögerung der Präcipitation überzeugte er sich bald von der Unmöglichkeit die geringste Spur Xyloidin zu erhalten.

Wenn man ein Gemenge von Stärke mit concentrirter Salpetersäure, anstatt es bei gewöhnlicher Temperatur sich

Digitized by Google

selbst zu überlassen, zum Sieden erhitzt, so wird die Stärke in einigen Minuten zersetzt und in die erwähnte zerfliefsliche Säure umgewandelt, welche man durch Verdampfen im Wasserbad leicht rein und in grofser Menge erhält. Diese Säure enthält keinen Stickstoff; sie steht in einiger Beziehung zur Zuckersäure, weicht aber in der Zusammensetzung davon ab. Bei mäfsiger Wärme entsteht daraus eine andere, schwarze, in Wasser lösliche Säure, woraus wieder, durch Salpetersäure, die ursprüngliche weifse Säure sich bilden kann.

Durch concentrirte kochende Salpetersäure wird sie sehr schwer angegriffen; in der Kälte geht sie langsam in Kleesäure über, ohne dafs sich dabei Kohlensäure bildete. Die Stärke verwandelt sich also, durch eine langsame Oxydation, die durch die Gegenwart einer geeigneten Quantität concentrirter Salpetersäure bedingt ist, nach und nach in Xyloidin, in die zerfliefsliche Säure und in Kleesäure, ohne dafs der Kohlenstoff an der Deplacirung der anderen Elemente dieser Materien Theil nimmt. Diese sonderbaren Reactionen gehen von selbst, in der Kälte und in verschlossenen Gefäfsen vor sich; sie verdienen eine viel genauere Untersuchung, als welcher ich mich bis jetzt unterziehen konnte.

Ich habe schon erwähnt, dafs das Xyloidin durch Verbindung der Stärke mit den Elementen der Salpetersäure entsteht; es ist in gewisser Art ein Salz, in welchem die Stärke gegen die Salpetersäure die Stelle der Basis vertritt; es ist sehr verbrennlich; es fängt bei 180° C. Feuer und verbrennt ohne Rückstand mit vieler Lebhaftigkeit. Diese Eigenschaft führte mich zu einem Versuch, der vielleicht einige Anwendungen, namentlich in der Artillerie, gestattet. Taucht man Papier in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew., läfst es so lange darin, bis es davon durchdrungen ist, was im Allgemeinen nur 2—3 Minuten erfordert, und wascht es dann mit vielem Wasser ab, so erhält man eine Art wasserdichtes Pergament von

Digitized by Google

aufserordentlicher Entzündlichkeit. Dasselbe erreicht man mit Leinwand oder Kattun. Das Papier oder die Gewebe, welche der Einwirkung der Salpetersäure ausgesetzt waren, verdanken ihre neuen Eigenschaften dem Xyloidin, mit welchem sie überzogen sind.

Untersuchungen über die fetten Körper;

von *J. Pelouze* und *F. Boudet.*

Aus den von einem von uns im Jahr 1832 publicirten Beobachtungen *) ergibt sich, dafs die Untersalpetersäure ebenso wie das nach der Methode von Pontet dargestellte saure salpetersaure Quecksilbersalz, das Olivenöl und mehrere andere nicht austrocknende Oele in eine eigenthümliche fette Materie, das *Elaidin*, umwandeln, während diese Agentien in der Constitution der austrocknenden Oele keine analoge Veränderungen bewirken.

Diese Thatsache diente uns als Ausgangspunct und wir nahmen uns vor, die Einwirkung der Untersalpetersäure auf die Fette im Allgemeinen zu untersuchen und uns von den dabei auftretenden Erscheinungen genau Rechenschaft abzulegen.

Die Oele enthalten, wie man schon seit lange annimmt, zwei verschiedene Stoffe, das Olein und Margarin; zur Vereinfachung des Studiums ihrer Umwandlung in Elaidin war es für uns nothwendig, die Einwirkung der Untersalpetersäure auf eine jede dieser Substanzen für sich zu kennen. Wir suchten daher zuerst das Olein und Margarin aus den Fetten rein darzustellen, d. h. wie es die Chemiker noch nicht erhalten hatten.

*) Annal. d. Pharm. Bd. IV. S. 1.

Digitized by Google

Wir gelangten, bei Entfernung der letzten Spuren von Margarin aus dem Olein nicht besser zum Ziel als Hr. Chevreul, welches Verfahren man auch zur Reinigung anwenden mag; wir haben aber bestimmt dargethan, dafs es zwei wesentlich verschiedene Oleine gibt; das eine ist in den nicht trocknenden Oelen, der süfsen Mandeln, Oliven, Haselnüssen, im Fette der Menschen und Schweine etc., das andere in den austrocknenden Oelen des Leins, der Nüsse, des Mohns, des Hanfsamens, in dem flüssigen Oele der Cacaobutter etc. enthalten.

Beide Oleine enthalten in den Oelen immer ein und dasselbe Margarin aufgelöst, denn wir erhielten daraus immer eine bei 60° schmelzbare Margarinsäure. In dem flüssigen Theil des Menschenfettes enthält das Olein auch Margarin aufgelöst, im Schweinefett ist es mit Stearin verbunden.

Die beiden Oleine unterscheiden sich von einander durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Vehikeln; das eine ist austrocknend, das andere nicht; das eine bleibt flüssig, wie viel Untersalpetersäure man auch darauf einwirken läfst, während das andere dadurch in Elaidin umgewandelt wird; endlich enthält das erstere, welches auch sein Ursprung seyn mag, immer viel weniger Wasserstoff als das andere. Aufserdem haben die von beiden Oleinen gebildeten Oelsäuren eine verschiedene Zusammensetzung und die Untersalpetersäure verwandelt die eine in Elaidinsäure, während sie auf die andere keine analoge Wirkung ausübt.

Wenn auch unsere Versuche zur Darstellung des reinen Oleins ohne Erfolg waren, so waren wir doch glücklicher hinsichtlich des Margarins, das wir im Palmöl fanden.

Dieses Oel, das nach einigen von *Cocos butyracea*, nach anderen von *Avoira elaïs* abstammt, hat im frischen Zustande einen aromatischen Geruch, röthlichgelbe Farbe, butterartige Consistenz und schmilzt bei 27°. In der Absicht, darin das Margarin zu suchen, wurde es, zur Entfernung des flüssigen

Digitized by Google

Theils zuerst gepreſst; die feste Masse gab bei Behandlung mit kochendem Alkohol an diesen ohngefähr $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts einer sauren, in schwacher Kalilauge löslichen Substanz ab, die aus Margarin- und Oleinsäure bestand.

Der unlösliche Antheil des Palmöls besitzt, nach Entfernung des noch darin vorhandenen Oleins durch Behandlung mit Aether und Pressen, die Eigenschaften eines vollkommen reinen eigenthümlichen Körpers. Er ist in jedem Verhältniſs in heiſsem Aether löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten; wenig löslich im Alkohol, erstarrt bei + 50° und wird durch Alkalien in bei 60° schmelzbare Margarinsäure und in Glycerin umgewandelt. Dieſs ist das Margarin, nach welchem man bis jetzt vergeblich geforscht hatte.

Das Vorhandenseyn der Margarin- und Oleinsäure, im freien Zustande, in dem frischen Palmöl und im Verhältniſs von $\frac{1}{3}$ seines Gewichts war gewiſs eine merkwürdige Thatsache; sie wurde noch besonders interessant, als wir die Erfahrung machten, daſs das Palmöl, in dem Maaſse als es älter wurde, einen höheren Schmelzpunkt annahm, und eine gröſsere Menge Fettsäuren enthielt, so daſs von zwei untersuchten Proben, die eine, bei 31° schmelzbar, die Hälfte ihres Gewichts Fettsäure lieferte, während die andere, bei 36° schmelzbare, $\frac{4}{5}$ davon enthielt. — Es war, nach diesen Beobachtungen, erwiesen, daſs das Palmöl sich freiwillig säuert. Was wurde aus dem Glycerin, während diese Säuerung vor sich ging? Wurde es zersetzt, oder bloſs ausgeschieden, wie die Säuren selbst?

Bei Behandlung des frischen Palmöls mit Wasser, Filtriren und Verdampfen der Flüssigkeit, fanden wir, daſs dieses Oel freies Glycerin enthält. Dieses Glycerin war in dem frischen Oele in ziemlich groſser Quantität vorhanden, aber anstatt in einem älteren Oele an Menge zuzunehmen, verminderte es sich und man fand es mit einer Fettsäure verbunden,

Digitized by Google

die sich auf Kosten seiner Elemente zu bilden schien und welche ihrem Verhalten nach Talgsäure war.

Wir wollen die Ursache dieser *freiwilligen Verseifung* des Palmöls nicht mit Bestimmtheit angeben, obschon wir mehrere Versuche gemacht haben, um sie aufzufinden; die Ansicht, welche wir für die wahrscheinlichste halten, ist, dafs das Palmöl ein eigenthümliches Ferment enthält, welches für die fetten Körper das seyn mufs, was die Bierhefe für den Zucker, was das Emulsin für das Amygdalin ist.

Die Entdeckung des Glycerins in dem Palmöl hat uns an eine frühere Beobachtung von Guibourt erinnert, über das Vorhandenseyn einer zuckerartigen flüssigen Materie in dem Waschwasser der *Galambutter* (erhalten von *Bassia butyracea*, Familie der Sapoteen). Guibourt hatte diese zuckerartige Materie als den fetten Körpern nicht angehörend betrachtet, wir haben aber allen Grund zu vermuthen, dafs es nichts anderes ist, als durch seine Veränderung entstehendes Glycerin.

In dem festen Theil des Menschenfetts und der Muskatbutter haben wir das nemliche Margarin wieder gefunden, welches in dem Palmöl enthalten ist.

Das *Illipéöl*, das von einem Baume aus der Familie der Sapoteen stammt*), besteht dagegen aus Stearin, verbunden mit Olein, welches durch Pressen und Auflösen in Aether leicht auszuziehen ist.

Das Cocosöl gab uns ein merkwürdiges und unerwartetes Resultat. Das darin enthaltene feste Fett, welches in einigen Theilen von Afrika zur Fabrikation von Kerzen benützt wird, ist nichts anders als *Elaidin*, welches bis jetzt blofs durch Kunst erzeugt wurde.

Wir haben endlich in der Cacaobutter und in dem festen Antheil des Olivenöls zwei Verbindungen aufgefunden,

*) Annal. d. Pharm. Bd. XVIII. S. 99.

Digitized by Google

deren Entdeckung die Vorstellung sehr vereinfacht, welche man sich bis jetzt von den festen Bestandtheilen gewisser Fette machen konnte.

Es ist seit lange bekannt, dafs die festen Antheile verschiedener nicht flüchtiger Oele, durch Pressen und Auflösungsmittel von den sie begleitenden flüssigen Substanzen befreit, sehr verschiedene Schmelzpunkte haben. Dieser Umstand war um so schwieriger zu erklären, da alle diese Körper, woher sie auch genommen seyn mögen, bei der Verseifung sich in Glycerin und in Stearin- oder Margarin-Säure umwandeln. Mehrere Chemiker nehmen an, dafs die verschiedene Schmelzbarkeit dieser festen Antheile von der Unvollkommenheit der zu ihrer Reinigung angewandten Methoden abhänge, während nach anderen in den Oelen eigenthümliche Varietäten von Stearin und Margarin enthalten sind.

Wir haben uns überzeugt, dafs diese Abweichungen in dem Schmelzpunkt daher rühren, dafs diese festen Theile wirkliche Verbindungen in bestimmten Verhältnissen, von Stearin oder Margarin und Olein sind, Verbindungen, die immer bei unveränderlichen, nothwendig aber verschiedenen, Temperaturen schmelzen.

Die erste dieser Verbindungen haben wir in der Cacaobutter gefunden, die fast gänzlich aus einer krystallisirbaren, bei 29° schmelzbaren, Substanz besteht, in welcher das Stearin mit Olein verbunden ist und welche bei der Verseifung sich in Olein- und Stearin-Säure umwandelt. Die zweite Verbindung erhielten wir aus dem Olivenöl, dessen fester Antheil bei 20° schmilzt und der als eine Verbindung von Olein mit Margarin betrachtet werden mufs.

Die Existenz dieser Verbindungen ergibt sich aus der Unveränderlichkeit ihres Schmelzpunkts, aus ihrer Elementarzusammensetzung und aus dem wichtigen Umstand, dafs die bei ihrer Verseifung gebildete Säure dieselbe Schmelzbarkeit

Digitized by Google

besitzt, wie ein in denselben Verhältnissen bereitetes künstliches Gemenge von Olein- und Margarinsäure oder Stearinsäure, und endlich aus der Unmöglichkeit, durch irgend ein Lösungsmittel etwas Heterogenes abzuscheiden.

Wir führen hier gelegentlich an, wie sehr uns diese Methode der unmittelbaren Analyse, welche die Chemie Herrn Chevreul verdankt, und die unter seinen Händen so fruchtbar war, von Nutzen gewesen ist; ohne ihre Beihülfe wäre es uns in der That unmöglich gewesen, das Vorhandenseyn der erwähnten bestimmten Verbindungen genau nachzuweisen.

Es ist klar, dafs durch die Kenntnifs dieser Verbindungen, die von mehreren Chemikern angenommenen Varietäten von Stearin und Margarin verschwinden. Eben so läfst sich vermuthen, dafs sie ohne Zweifel nicht die einzigen dieser Art sind und dafs das Olein sich mit dem Stearin, dem Margarin und vielleicht auch mit dem Elaidin in mehreren Verhältnissen verbinden kann.

Wir haben angeführt, dafs die Untersalpetersäure das Olein und Margarin, so wie sie in den Oelen, welche dadurch fest werden, vorhanden sind, in Elaidin umwandelt und dafs ferner die bei der Verseifung dieser Oele gebildeten Olein- und Margarin-Säure durch das nemliche Agens in Elaidinsäure übergehen. Wenn wir nun jeden dieser Stoffe für sich, oder die in den Fetten enthaltenen bestimmten Verbindungen der Einwirkung der Untersalpetersäure unterwerfen, so sehen wir, dafs das Resultat dieser Versuche nicht immer mit dem vorausgesehenen zusammenfällt.

Das reine, oder, wie es in der Cacaobutter enthalten ist, mit Olein verbundene Stearin, wird durch Untersalpetersäure nicht verändert; dasselbe ist der Fall mit der Stearinsäure, welche Temperatur oder Verhältnifs von Untersalpetersäure man auch anwenden mag. Aber während das mit Olein verbundene und im Olivenöl aufgelöste Margarin, und die in

Digitized by Google

Oleinsäure aufgelöste Margarinsäure, wie sie das saure Product der Verseifung dieses Oels darbietet, sich leicht in Elaidin und Elaidinsäure umwandeln, so erleidet dieses nemliche Margarin und diese nemliche Margarinsäure, im reinen Zustande von Seiten der Untersalpetersäure keine Veränderung; sie behalten bei dieser Behandlung, selbst in der Wärme, alle ihre Eigenschaften bei.

Die Verbindung von Olein und Margarin, die wir aus dem Olivenöl dargestellt haben, verhält sich selbst auf die Weise, dafs sich das Olein durch Untersalpetersäure in Elaidin umwandelt, während das Margarin nicht angegriffen wird, so dafs das erhaltene Produkt einen intermediären Schmelzpunkt annimmt, zwischen dem des Elaidins und des Margarins, und dafs die bei der Verseifung erhaltene Fettsäure mittelst Alkohol leicht geschieden werden kann in bei 60° schmelzbare Margarinsäure, die zuerst krystallisirt, und in bei 45° schmelzende Elaidinsäure, die in der Mutterlauge bleibt.

Das Olein und die Oleinsäure der nicht austrocknenden Oele, des Menschen- und Schweine-Fetts, verwandlen sich dagegen in allen Fällen in Elaidin und in Elaidinsäure.

Behandelt man anderseits reines Elaidin, sey es aus einem festgewordenen Oele oder direct aus Cocosöl dargestellt, mit Untersalpetersäure, so wird es rasch flüssig, und erleidet eine neue Modification, die gleichzeitig das Glycerin und die Elaidinsäure, woraus es, wie man annehmen mufs, gebildet ist, verändert. Letztere wird durch eine neue Säure ersetzt, die mehr Sauerstoff enthält, und welche nicht mehr mit Glycerin, das zerstört wurde, sondern mit Ammoniak oder seinen Elementen vereinigt ist.

Dieses Ammoniak ist in der neuen Verbindung nicht in der Form wie in den Ammoniaksalzen vorhanden; es wird durch Säuren nicht daraus abgeschieden; es entwickelt sich nur langsam durch Einwirkung von Alkalien. Es ist mit ei-

Digitized by Google

nem Wort ein neuer, neutraler Fettkörper, in welchem das Ammoniak dieselbe Rolle zu spielen scheint, wie das Glycerin in dem Margarin oder in dem Stearin.

In einer folgenden Abhandlung werden wir die analytischen Daten vorlegen, auf welche sich die vorgelegten Resultate stützen.

Einwirkung des Chlors auf die salzfähigen organischen Basen;

von *J. Pelletier.*

In einer früheren Abhandlung*) habe ich die Wirkung des Jods auf die salzbildenden organischen Basen untersucht, und darin gezeigt, dafs sich das Jod mit denselben, bis auf einige Ausnahmen, in bestimmten Verhältnissen verbindet, ohne sie zu zersetzen. Ich nahm mir vor in einer zweiten Arbeit die Einwirkung des Chlors auf die nemliche Reihe von Körpern zu studiren und hatte schon eine gewisse Anzahl von Beobachtungen gesammelt, als mir Schwierigkeiten in den Weg traten, deren Beseitigung bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft vielleicht unmöglich ist. Ich beobachtete nämlich, dafs die Einwirkung des Chlors sich immer auf die Elemente der organischen Basen erstreckt, wodurch neue, durch sehr verwickelte Reactionen erzeugte Verbindungen gebildet werden. So lange nun die Einwirkung des Chlors auf die binären und ternären Verbindungen des organischen Reiches noch nicht genau untersucht sind, so lange man noch keine positive Kenntnifs von den Gesetzen hat, die bei dieser

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXII. S. 113.

Digitized by Google

Einwirkung thätig sind, so lange werden wir auch nicht hoffen können, die Schwierigkeiten zu besiegen, die in den quaternären Verbindungen auftreten, deren Zusammensetzung durch ihren Stickstoffgehalt noch verwickelter wird. Ich habe defshalb die umfassendere Behandlung dieses Gegenstandes aufgegeben und beschränke mich darauf, nur meine gemachten Beobachtungen mitzutheilen.

Wirkung des Chlors auf Strychnin.

Läfst man Chlorgas in Wasser streichen, in welchem fein zerriebenes Strychnin vertheilt ist, so bemerkt man, dafs die Temperatur sich erhöht; das Strychnin wird angegriffen und eine sehr weifse, flockige Materie schwimmt als Schaum auf der Flüssigkeit. Unterbricht man die Einwirkung des Chlors, bevor alles Strychnin zersetzt ist, und filtrirt dann die flokkige Materie ab, so enthält die Flüssigkeit das noch unzersetzte Strychnin in Salzsäure aufgelöst.

Bei weiterem Einströmen von Chlor in die, das salzsaure Strychnin enthaltende, Flüssigkeit, wird das aufgelöste Strychnin gerade so angegriffen, als wenn es frei wäre, es bilden sich fortwährend neue Quantitäten der flockigen Materie, deren Erzeugung erst dann aufhört, wenn alle Spuren von Strychnin in der Flüssigkeit verschwunden sind. Letztere ist kaum gefärbt, aufser in einem sogleich zu erwähnenden Fall, aber sehr sauer; beim Uebersättigen mit Ammoniak fallen einige weifse Flocken von der oben angeführten Materie nieder, welche aber kein Strychnin mehr sind, sondern eine auf seine Kosten gebildete Substanz. Beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man endlich nur Salmiak, der nur Spuren organischer Materie enthält.

Wenn man das Chlor, statt auf in Wasser zertheiltes Strychnin, auf ein aufgelöstes Strychninsalz wirken läfst, so bildet sich die weifse Materie augenblicklich, die Blasen des Chlors

Digitized by Google

bedecken sich mit einer glänzenden weifsen Hülle und ein weifser Schaum überzieht bald die ganze Oberfläche der Flüssigkeit. Diefs findet so lange Statt, als die Flüssigkeit noch Spuren von Strychnin enthält.

Bei dem Eintreten der ersten Blasen wird die Flüssigkeit sauer, durch das Freiwerden der mit dem Strychnin verbundenen Säure, und durch die sich bei der Einwirkung bildende Salzsäure.

Die Flüssigkeit, in welcher sich keine Flocken mehr bilden, enthält nur eine geringe Menge organischer Materie aufgelöst, die fast gänzlich aus der flockigen Materie selbst besteht, welche, obschon an und für sich unlöslich, in den in der Flüssigkeit vorhandenen freien Säuren etwas löslich ist.

Eine Erscheinung, die sich öfters zeigt, wenn man Strychnin mit Chlor behandelt, ist die rothe Färbung, welche die Flüssigkeiten annehmen. Diese Färbung, von der ich mir zuerst, da sie nicht immer auftrat, keine Rechenschaft geben konnte, ist nicht dem Strychnin eigen, sondern dem Brucin, welches gleichzeitig mit dem Strychnin in den Ignatiusbohnen und den Krähenaugen vorkommt. Man weifs, wie schwierig vollkommen brucinfreies Strychnin darzustellen ist. Das Chlor kann als ein geeignetes Entdeckungsmittel von der Gegenwart des Brucins in dem Strychnin betrachtet werden.

Das Chlor selbst wird aber, was für toxicologische Untersuchungen höchst wichtig ist, zu einem um so schätzbareren Entdeckungsmittel des Strychnins, als wir bis jetzt noch kein solches hatten, während mit Hülfe des Chlors kaum merkliche Quantitäten von Strychnin nachgewiesen werden können. Wir werden später wieder darauf zurückkommen, und wollen uns jetzt mit der Untersuchung der bei Einwirkung des Chlors auf Strychnin gebildeten weifsen Materie beschäftigen. Um sie rein und frei von Strychnin zu erhalten nimmt man ein in 100 Th. Wasser aufgelöstes Strychninsalz; die Materie wird dann

Digitized by Google

zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser gewaschen, um alle freie Säure zu entfernen. Endlich wird sie in Aether aufgelöst, woraus sie beim freiwilligen Verdampfen in Blättchen krystallisirt. Durch diese Löslichkeit in Aether läfst sich die weifse Materie von dem Strychnin, woraus sie entsteht, unterscheiden, und selbst trennen, da letzteres in Aether kaum löslich ist. Ihre Eigenschaften sind folgende: *)

Sie ist weifs, im feuchten Zustande glänzend, beim Austrocknen graulich werdend; kaum löslich in Wasser, von bitterem Geschmack, der aber bei weitem schwächer ist als der des Strychnins; etwas aromatisch, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in sehr feinen, fast mikroscopischen Nadeln. Sättigt die Säuren nicht, scheint sich auch nicht damit zu verbinden; sie befördern indefs die Löslichkeit. Schmilzt nicht beim Erhitzen, wird bei 150° schwarz und verkohlt unter Ausstofsung salzsaurer Dämpfe.

Wenige Analysen haben mich mehr beschäftigt als die dieser Materie; ich habe sie sehr oft wiederholt, um einfache oder wenigstens rationelle Verhältnisse zu finden, wodurch die Einwirkung des Chlors auf das Strychnin und vielleicht auch auf die anderen organischen Basen zu erklären wäre; ich gelangte aber zu keinem befriedigenden Resultat. Die Zusammensetzung der Materie nach den Analysen, die ihrer Uebereinstimmung wegen, Vertrauen verdienen, ist folgende:

Kohlenstoff	50,16
Wasserstoff	4,74
Stickstoff	5,19
Chlor	24,50
Sauerstoff	15,41
	100,00.

*) Man könnte sie, wenn man ihr einen Namen geben wollte, *Chlorostrychnin* nennen.

Digitized by Google

Diese Zusammensetzung wurde nach folgenden Daten berechnet.

0,318 Materie gaben 0,557 Kohlens. und 0,125 Wasser.

0,731 lieferten 30 C. C. Stickgas bei 4° und 0,762 m. Bar.

0,305 lieferten 0,303 Chlorsilber.

Es ist fast unnöthig, diese Zusammensetzung durch eine Formel zu versinnlichen, da keine bestimmten Verbindungen zur Feststellung des Atomgewichts hervorgebracht werden konnten. Die Formel C_{45} H_{26} N_2 Cl_4 O_5 drückt blofs das Verhältnifs der Atome aus.

Es läfst sich indefs aus der angeführten Analyse schliessen, dafs die durch Einwirkung des Chlors auf das Strychnin erhaltene Materie ein Zersetzungsproduct ist und keine Chlorverbindung des Strychnins, denn nach Abzug des Chlors, sind die Elemente nicht mehr in den Verhältnissen übrig, wie sie Strychnin bilden. Der Kohlenstoff ist in geringerem, der Sauerstoff in gröfserem Verhältnifs vorhanden; der Wasserstoff beträgt darin fast eben so viel, da aber durch das Chlor, zur Bildung von Salzsäure, nothwendig Wasserstoff entzogen wurde, so mufs auch Wasserstoff, als Wasser, in die Verbindung eingegangen seyn. Dieser Gegenstand bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Einwirkung des Chlors auf Strychnin, als Entdeckungsmittel des letzteren betrachtet, scheint mir von Wichtigkeit zu seyn. Die Empfindlichkeit des Chlors als Reagens auf Strychnin ist so grofs, dafs man noch Spuren damit auffinden kann. Kaum gelangt eine Blase von Chlor in eine Auflösung von Strychnin, so bildet sich eine weifse Wolke, welche sich in der Flüssigkeit ausbreitet. Unter den organischen Stoffen bieten, so viel ich weifs, nur Eiweifs und Gallerte ähnliche Erscheinungen dar; der durch Strychnin gebildete Niederschlag ist aber in Alkohol und Aether löslich, während die durch Chlor in einer Auflösung von Gallerte oder Eiweifs er-

Digitized by Google

zeugten Niederschläge darin unlöslich sind. Selbst wenn sich Strychnin durch Chlor in einer Flüssigkeit niedergeschlagen befände, welche Eiweifs und Gallerte enthält, so liefsen sich durch Alkohol beide Niederschäge von einander trennen.

Wirkung des Chlors auf Brucin.

Um zu sehen ob sich bei dem Brucin eine analoge Erscheinung wie bei dem Strychnin zeige, und ob sich beim Eintreten der ersten Blasen von Chlor eine unlösliche Materie bilde, unterwarf ich zuerst ein auflösliches Salz, das salzsaure Brucin, der Einwirkung des Chlors. Das Chlor trübte die farblose Flüssigkeit nicht, färbte sie aber zuerst gelb, dann orange, hellroth und endlich blutroth. Zu diesem Punkte gelangt, nahm die Farbe in denselben Nuancen, aber rückwärts, wieder ab. Als sie nur noch gelblich war, bildeten sich Flocken in der Flüssigkeit, was 3 Tage lang, so lange die Operation währte, fortdauerte. Nach diesem Zeitpunkt erzeugte Chlor in der filtrirten Flüssigkeit nur leichte Flocken; sie war sehr sauer geworden.

Bei einem zweiten Versuch wurde reines Chlor in das in Wasser zertheilte, zerriebene Brucin geleitet; das Brucin löste sich auf. So lange noch ungelöstes Brucin vorhanden war, reagirte die Flüssigkeit nicht sauer, obschon sich Salzsäure erzeugte; allein diese verband sich, in dem Maafse, als sie sich auf Kosten eines Theils des zersetzten Brucins bildete, mit dem freien Brucin. In dem Moment, wo alles Brucin aufgelöst war, war die Flüssigkeit neutral und hatte eine gelbe Farbe; sie wurde aber bald sauer, indem sie sich rosenroth, dann roth färbte, wie wir diefs bei der Behandlung des salzsauren Brucins mit Chlor beobachtet haben; zuletzt erschienen auch die gelblichen Flocken und als deren Bildung aufhörte, wurde die Operation beendigt. Die gesammelten, zuerst mit kaltem dann mit kochendem Wasser gewaschenen

Digitized by Google

Flocken reducirten sich auf ein sehr kleines Volum. Die Flüssigkeit, woraus sie sich abgeschieden hatten, lieferte beim Sättigen mit Ammoniak noch einige Flocken, und färbte sich weinroth. Beim Verdampfen blieb viel schmutzig roth gefärbter Salmiak; die anhängende rothe Materie konnte nicht isolirt werden.

Bei einem dritten Versuch wurde die Operation in dem Augenblick unterbrochen, wo die Flüssigkeit das Maximum ihrer Färbung erreicht zu haben schien. Nach dem Sättigen mit Ammoniak lieferte sie eine flockige Materie, die nach dem Waschen und Trocknen das Ansehen eines Harzes hatte. Diese glänzend weifse, in Wasser unlösliche Materie, war in Alkohol löslich, krystallisirte aber nicht; der Geschmack war bitter; sie enthielt kein Brucin mehr, denn 2 Decigr. einem Kaninchen beigebracht, afficirten das Thier nicht.

Die flockige Materie, die sich freiwillig aus der Auflösung des Brucins abgeschieden hatte, eben so wie die, welche durch Ammoniak niedergeschlagen war, krystallisirte aus keinem Lösungsmittel, eben so wenig war sie ohne Zersetzung sublimirbar; sie besafs nicht die Eigenschaften einer chemisch reinen oder der Reinigung fähigen Substanz; sie konnte also nicht der Elementaranalyse unterworfen werden. Wie dem auch sey, so bleibt es doch erwiesen, dafs das Chlor sich nicht direct mit dem Brucin verbindet, sondern zersetzend darauf einwirkt, indem es eine harzartige Materie erzeugt und sich eines Theils seines Wasserstoffs bemächtigt, um damit Salzsäure zu bilden.

Wirkung des Chlors auf Chinin.

Fein gepulvertes in destillirtem Wasser zertheiltes Chinin löste sich beim Einleiten eines Stromes von Chlorgas sogleich auf, indem es der Flüssigkeit eine zuerst rosenrothe dann violettrothe, endlich eine dunkelrothe Farbe mittheilte.

Digitized by Google

In diesem Moment war alles Chinin aufgelöst. Bei fortdauernder Einwirkung des Chlors nahm die Farbe an Intensität ab, es schlug sich eine röthliche, klebrige, an den Wänden des Gefäfses anhängende Materie nieder, die an der Luft zerreiblich wurde. Um diese Substanz von aller anhängenden freien Salzsäure zu befreien, wurde sie mehrmals mit kochendem Wasser behandelt.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich die klebrige Materie abgeschieden hatte, war sehr sauer; beim Sättigen mit Ammoniak schieden sich gelbe Flocken ab, die beim Trocknen braun wurden und mit der freiwillig niedergeschlagenen Materie Aehnlichkeit hatten. Um sie von vielleicht beigemengtem Chinin zu trennen, wurde sie mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt; sie löste sich in der Hitze auf, schied sich beim Erkalten aber wieder ab. Wenn sie Chinin enthielt, so blieb diefs in der sauren Flüssigkeit gelöst.

Die ammoniakalischen Flüssigkeiten, woraus man die braune harzartige Materie erhalten hatte, lieferten beim Verdampfen viel roth gefärbten Salmiak; beim Auflösen des letzteren schied sich ein Theil der harzartigen Materie ab.

Basisch schwefelsaures Chinin, fein zerrieben und in Wasser zertheilt, löste sich beim Behandeln mit Chlor sogleich auf. Die Flüssigkeit wurde gelb, roth, dann grün; erst in diesem Zeitpunkt schlugen sich gelbe Flocken nieder; Ammoniak bewirkte in der Flüssigkeit nur einen geringen Niederschlag. Bei einem anderen Versuch, wobei man die Flüssigkeit nur bis zur rothen Färbung gelangen liefs, gab Ammoniak einen reichlicheren Niederschlag von einer Materie, die alle Eigenschaften der harzartigen Substanz hatte, die bei der directen Behandlung des Chinins mit Chlor erhalten wird. Es scheint hiernach, dafs die Schwefelsäure die Fällung der harzartigen Substanz verhindert, und dafs letztere durch das Chlor dann eine weitere Zersetzung erfährt, was sich aus der grünen Farbe schliefsen läfst.

Digitized by Google

Gepulvertes Chinin, der Einwirkung von trockenem Chlorgas ausgesetzt, absorbirte unter grünlicher Färbung viel Chlor. Bei Behandlung mit Wasser löste sich nur wenig auf, das Wasser wurde sauer, von freier Salzsäure; in kochendem Wasser löste sich ein kleiner Theil auf und es blieb eine braune Materie zurück, ähnlich der bei Einwirkung des feuchten Chlors auf Chinin erhaltenen.

Die unter diesen verschiedenen Umständen erhaltene harzartige Materie schien immer identisch zu seyn; sie hat eine braune Farbe, bitteren Geschmack, weniger stark als der des Chinins; wenig löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser. In sauren Flüssigkeiten ist sie in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten zum grofsen Theil wieder ab, löslich in wässerigem und in absolutem Alkohol. Beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Auflösung scheidet sie sich als körniges Pulver ab, das unter dem Mikroscop aus 4seitigen Prismen zu bestehen scheint. *)

Wirkung des Chlors auf Cinchonin.

Das Chlor übt auf das Cinchonin eine weniger energische Einwirkung aus, wie auf das Chinin. Die Farbe der mit Chlor gesättigten Auflösung ist weniger dunkelroth; sie geht nicht in Grün über, aber die sich abscheidende flockige Materie scheint von der, sich aus Chinin erzeugenden, nicht sehr verschieden zu seyn. Die alkoholische Auflösung liefert auch beim freiwilligen Verdampfen eine ziegelrothe, etwas krystallinische Materie.

Wirkung des Chlors auf Morphin.

Morphin in Wasser vertheilt färbte sich, bei der Einwir-

*) Nach Versuchen von R. Brandes (dessen Archiv Bd. XIII. S. 65) über die Reaction des Chinins gegen Chlorwasser und Ammoniak bilden sich hierbei eine grüne in Wasser unlösliche, eine rothe in Wasser lösliche und eine braune in Wasser unlösliche Materie. Aufserdem entsteht noch eine grüne in Wasser lösliche Substanz, die aber nicht isolirt werden konnte. Alle diese Produkte sind stickstoffhaltig, aber nicht näher untersucht. D. Red.

Digitized by Google

kung des Chlors, orangegelb, dann hellroth, indem es sich bei diesem Zeitpunkte vollständig auflöste. Bei fortdauerndem Einströmen von Chlor ging die Farbe wieder in gelb über, und es schlug sich eine flockige Materie nieder. Der auf einem Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag löste sich zum Theil in Alkohol; es blieb eine schwarze, unlösliche, geschmacklose Materie, eine Art von Apothem zurück.

Das Morphin wird unter allen organischen Basen am schnellsten vom Chlor angegriffen; es setzt allein, neben der harzartigen Materie, eine kohlige Substanz ab, die das letzte Glied der Zersetzung kohlenstoffreicher vegetabilischer Materien zu seyn scheint.

Wirkung des Chlors auf Narcotin.

In Wasser zertheiltes Narcotin färbt sich mit Chlor zuerst fleischroth dann immer dunkler bis zum Rothbraun, worauf es vollständig gelöst ist. Bei diesem Zeitpunkt setzt es eine braune flockige Materie ab, die Flüssigkeit wird grünlich. Beim Waschen mit kochendem Wasser wird die flockige Materie grün; die Waschwasser sind sauer.

Narcotin mit Chlor zusammengebracht färbt sich schnell braunröthlich; die Masse löst sich mit grüner Farbe theilweise in Wasser auf, indem eine schwarzgrüne unlösliche Materie zurückbleibt.

Schlufsfolgerungen.

1. Das Chlor verbindet sich nicht mit den organischen Basen, ohne sie zu zersetzen.

2. Bei seiner zersetzenden Einwirkung bemächtigt es sich vorzugsweise des Wasserstoffs und bildet Salzsäure.

3. Das Resultat dieser Einwirkung ist die Bildung neutraler Materien, denen die Fähigkeit abgeht, Säuren zu sättigen, die wenig löslich in Wasser, aber löslich in Alkohol sind, und die nur beim Chinin und Cinchonin ein krystallinisches Ansehen haben.

Digitized by Google

4. Das Strychnin gibt die bestimmtesten Resultate; es bildet sich daraus eine glänzend weifse, in Alkohol und Aether lösliche Materie, deren Zusammensetzung oben angeführt ist.

5. Die aufserordentliche Empfindlichkeit des Chlors, als Entdeckungsmittel des Strychnins, gibt ein werthvolles Mittel an die Hand, um bei toxicologischen Untersuchungen diese so äufserst giftige Base nachzuweisen.

(Journal de Pharm. Avril 1838.)

Weiterer Beitrag über die Zusammensetzung der organischen Basen;

von *V. Regnault.*

(Aus einem Briefe an J. L.)

Das Chinin, das zu meinen früheren Analysen gedient hatte, enthielt, wie ich selbst gefunden habe, noch etwas Cinchonin. Die Analyse des hydriodsauren Salzes, das sich als rein bewährt hat, liefs mich diefs vermuthen. — Ich habe hiernach für diese Base dieselbe Formel, wie Sie angenommen. Was sein Atomgewicht betrifft, so ist es, wie ich glaube, noch immer schwer zu entscheiden, wer von uns Recht hat. Die Platindoppelsalze haben diese Zusammensetzung nur in so fern, als ein grofser Ueberschufs an Säure in der Flüssigkeit ist. Ein anderer Versuch, den ich angestellt habe, führt mich zu einem entgegengesetzten Schlufs; wenn man nemlich die alkoholischen Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und einer organischen Base zusammenbringt, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, der bei dem Strychnin ein basisches

Digitized by Google

Doppelsalz ist, zusammengesetzt aus 1 Aeq. Salpetersäure, 1 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Strychnin; das Chininsalz hat dieselbe Zusammensetzung, wenn man das Aequivalent = 4600 annimmt. Ich habe diese Verbindungen in der Absicht dargestellt, um zu entscheiden, ob das Wasser der Sauerstoffsalze durch ein Atom Metalloxyd ersetzt würde; es tritt aber immer eine Einwirkung des salpetersauren Silberoxyds auf Alkohol ein, wodurch man $\frac{1}{2}$ — 1 Proc. Silber mehr erhält; es war mir unmöglich die Sache zu entscheiden.

Bei dem Brucin und Strychnin glaube ich, dafs für den Stickstoff keine Ungewifsheit bleiben kann; ich habe den Versuch mit gleichem Resultate zu oft wiederholt. — Ich habe die Formeln des Brucins und Strychnins etwas geändert; für ersteres habe ich $H_{52}\ C_{46}\ N_4\ O_8$ angenommen, wornach das Aequivalent 4995 beträgt. Diese Formel stimmt viel besser mit meinen neuen Atomgewichtsbestimmungen, mit meinen älteren Analysen und den Ihrigen eben so auch mit der Analyse des hydriodsauren Salzes. Das Brucin, das zu meinen ersten Analysen gedient hatte, ebenso wie das, was von Ihnen und anderen Chemikern untersucht wurde, enthielt noch etwas Strychnin. Dieſs rührt daher, dafs es immer leicht ist brucinfreies Strychnin zu erhalten, wegen der Leichtigkeit, mit welcher das Strychnin krystallisirt und da beide Basen in verschiedenen Systemen krystallisiren, — es ist aber nicht derselbe Fall mit dem Brucin, das viel löslicher ist und das man schwierig in sehr regelmäfsigen Krystallen erhält. — Ich habe eine andere, sehr schöne Probe untersucht, in welcher ich keine Spur Strychnin entdecken konnte. Man kann sich von der Gegenwart der letzteren Base überzeugen, wenn man die salpetersauren Salze von Pelletier darzustellen sucht, was mir unmöglich war — das neutrale salpetersaure Strychnin krystallisirt aus der beinahe concentrirten Salpetersäure heraus, das Brucin wird durch die überschüssige Säure schnell zerstört.

Digitized by Google

In Folge eines Rechnungsfehlers wurde (Annal. Bd. 26. S. 21) das Krystallisationswasser des Brucins zu 10 At. = 17,99 p. c. angegeben. Der Versuch gab mir 15,55 und 15,36 p. c. = 8 At. Die Details beider Versuche sind: 1,151 verloren 0,179 und 0,977 verloren 0,150. Die Analyse des krystallisirten Brucins führt zu demselben Resultat. — 0,355 gaben 0,233 Wasser und 0,768 Kohlensäure, woraus

		berechnet
Kohlenstoff	59,81 —	59,50
Wasserstoff	7,30 —	7,19

Die Formel, welche ich für das Strychnin angenommen habe, ist $H_{44} C_{42} N_4 O_4$, was die Aequivalentenzahl 4239 gibt. Diese Zahl nähert sich sehr den durch den Versuch gefundenen, nemlich 4267, 4326, 4311, 4263, 4222. Sie stimmt auch mit Ihren Analysen des Platindoppelsalzes überein, welche die Zahlen 4410, 4248, 4382 gegeben haben. Die Zahl 4248, welche beinahe mit der meiner Formel zusammenfällt, mufs das meiste Vertrauen verdienen, da sie nach einem Versuch berechnet ist, welcher das meiste Platin gab. Die Formel $H_{46} C_{44} N_4 O_4$, welche Sie annehmen, stimmt aufserdem nicht mit der Analyse des hydriodsauren Salzes wornach ich — 54,82, — 54,60 — 55,05 Kohlenstoff erhielt (letztere Analyse wurde mit chlorsaurem Kali ausgeführt); nach Ihrer Formel müfste man 56,1 — nach der meinigen 55,1 haben.

Die gröfste Differenz findet sich für das Narcotin; ich habe einige Versuche wiederholt, sie führten mich aber immer zu meinen früheren Resultaten.

1,186 aus Alkohol krystallisirtes und dann bei 110° getrocknetes Narcotin gaben 0,374 Chorsilber; Atomgewicht = 5174.

0,917 bei ungefähr 80° getrocknetes Narcotinplatinchlorid gaben 0,145 Platin = 15,81 p. c.; Atomgewicht = 5305.

0,720 Narcotinplatinchlorid gaben 0,115 Platin = 15,97 p. c.; Atomgewicht = 5227.

Digitized by Google

Diese Zahlen nähern sich den von mir früher gefundenen sehr. Ist nun das wahre Atomgewicht 5100 oder 5200? Ich halte es für unmöglich, dieſs durch die directe Analyse zu entscheiden.

Ich habe einige Versuche über die Einwirkung des Jods und Chlors auf organische Basen angestellt, die aber nicht ganz genügende Resultate gegeben haben. Um damit ins Klare zu kommen, müfste man mit etwas beträchtlichen Quantitäten arbeiten, die aber nicht immer zu Gebote stehen.

Die Jodverbindungen des Strychnins und Brucins, welche Pelletier (Annal. Bd. XXII. S. 114 u. 121) beschrieben hat, haben mir, bei sorgfältiger Analyse, folgende Resultate gegeben:

I. 0,402 gaben 0,164 Wasser und 0,708 Kohlensäure.
II. 0,401 „ 0,164 „ „ 0,698 „

Dieſs entspricht:

	I.		II.
Kohlenstoff	48,69	—	48,13
Wasserstoff	4,53	—	4,54

Die Formel 3 J + 1 Strychnin gibt:

3 At. Jod	2367,5	—	35,35
46 — Wasserstoff . .	287,	—	4,29
43 — Kohlenstoff . .	3286,8	—	49,09
4 — Stickstoff . . .	354,	—	
4 — Sauerstoff . . .	460,	—	
	6695,3		

Pelletier's *Brucinbiiodür* gab von 0,403 Subst. 0,134 Wasser und 0,534 Kohlensäure; woraus man erhält:

			Die Formel 6 J + $\overset{+}{\text{Br}}$ gibt
Wasserstoff . . .	3,69	—	3,41
Kohlenstoff . . .	36,64	—	37,08.

Das *Protoiodür* von Pelletier entspricht der Formel 3 J + $\overset{+}{\text{Br}}$. Diese Verbindungen sind wohl characterisirt und in Blättchen krystallisirbar. Es ist sehr auffallend das Jod hier

Digitized by Google

eine Verbindung zu 3 Atomen eingehen zu sehen; ich vermuthete, dafs eine Substitution des Wasserstoffs statt fände und dafs diese Verbindungen mit dem Jodstickstoff analog seyen, aber die Analyse unterstützt diese Ansicht nicht. Die Angabe, dafs man aus diesen Verbindungen die Basen nicht wieder erhalten könne, ist unrichtig. Bei der Zersetzung des Jod-Strychnins durch salpetersaures Silber, zur Bestimmung des Jods, erhielt ich eine Flüssigkeit, woraus beim Erkalten salpetersaures Strychnin krystallisirte.

Bei der Einwirkung des Chlors habe ich dasselbe gefunden, wie Pelletier; aber seine Analyse des Productes der Einwirkung auf Strychnin kann nicht genau seyn, auch hat er sich verrechnet um 2 Proc. Kohlenstoff und 1 Proc. Wasserstoff. Ich habe das nemliche Produkt analysirt wie er, und habe denselben Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff, aber nach seinen richtig berechneten Versuchen — dagegen mehr Chlor gefunden; aufserdem unterliegt die Reinheit des Produkts einigem Zweifel. Das Chlor verbindet sich damit in unbestimmter Menge, unter Substitution des Wasserstoffs, gleichzeitig geht aber auch Sauerstoff in die Verbindung ein.

Bemerkung der Redaction.

Die Formeln für das Strychnin und Brucin, welche ich in den Annal. Bd. 26. S. 41 gegeben habe, sind die Ausdrücke der Analysen des reinen Strychnins und Brucins, und ihrer schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Salze. Hr. Regnault nahm bei seinem ersten mit aller Sorgfalt angestellten Versuche in dem Strychnin 43 At. Kohlenstoff, in dem Brucin 48 At. desselben Elementes an, nach seinen neuen Formeln enthält das Strychnin nur 42 das Brucin nur 46 At. Kohlenstoff. Beide letzteren Annahmen stützen sich auf die Analyse ihrer jodwasserstoffsauren Salze, und zu Folge derselben sind alle früheren Bestimmungen mit einem Irrthum behaftet. Ich sehe

Digitized by Google

keinen Grund die Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes für entscheidend und für richtiger wie alle früheren zu halten. Man sieht leicht, worin die Ungewifsheit über ihre wahre Zusammensetzung beruht, Chinin und Cinchonin, Codein und Morphin stehen zu einander in gewissen Beziehungen, die uns als Anhaltpunkt zur Beurtheilung ihrer Zusammensetzung dienen, diese Anhaltpunkte haben wir bei dem Strychnin und Brucin nicht, und alles was darüber gesagt werden kann, fufst lediglich auf individuellen Meinungen. Wie ungewifs Herr Regnault selbst ist, ergibt sich aus der Berechnung der von ihm analysirten Jodverbindung des Strychnins, worin er selbst 43 At. Kohlenstoff anstatt 42 At. wieder annimmt.

Das Chinin hat eine vorherrschende Neigung basische Salze zu bilden; dafs es mit dem salpetersauren Silberoxyd eine basische Verbindung eingeht, worin 2 At. Chinin enthalten sind, finde ich seinem Verhalten zur Schwefelsäure und den andern Säuren völlig entsprechend. J. L.

Zersetzung des essigsauren Bleioxyds bei höherer Temperatur. Bildung von anderthalb basisch essigsaurem Bleioxyd.

Das Verhalten des essigsauren Bleioxyds bei höherer Temperatur ist von Matteucci*) richtig beobachtet, aber nicht erklärt worden, weil er für den Essiggeist nicht die richtige Zusammensetzung fand. Die Zersetzung ist in der That sehr einfach, und ist wieder ein Beispiel, wie einfach

*) Journ. de Chimie med. Bd. VII. S. 419.

Digitized by Google

und leicht zu entwickeln im Allgemeinen die durch Einwirkung höherer Temperaturen erfolgenden Zersetzungen organischer Verbindungen seyn würden, wenn es in allen Fällen möglich wäre, sie dabei stufenweise bestimmten, durch ihre ganze Masse gleichförmig einwirkenden Wärmegraden auszusetzen.

Setzt man wasserfreien Bleizucker in einem Glaskolben einer gleichmäfsig einwirkenden Hitze aus, so schmilzt er (nach Matteucci bei 280°) zu einem klaren Liquidum, welches bei wenig gesteigerter Hitze in ein gleichförmiges Sieden geräth. Das Sieden beruht auf der Bildung von Kohlensäure und Essiggeist, die entweichen. Letzteren condensirt man in einem langen Kühlrohr. Zuletzt tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Salz plötzlich seinen liquiden Zustand verliert und zu einer porösen, weifsen Masse erstarrt. Diese ist Acetas sesquiplumbicus $= 3\,PbO + 2\,\overline{A}$. (Siehe diese Annal. Bd. XXV. S. 131.) Sie ist in Wasser leicht löslich, unter Abscheidung von kohlensaurem Bleioxyd, welches in geringer Menge als secundäres Product entstanden ist. Aus der bei abgehaltener Luft bis zur Syrupdicke abgedampften, sehr schweren Auflösung schiefst das Salz nach einiger Zeit in perlmutterglänzenden, blättrigen, concentrisch vereinigten Krystallen an. Vielleicht kann dieses Verhalten als einfachste Bereitungsmethode von reinem Acetum saturninum dienen.

Diese Zersetzung des neutralen essigsauren Bleioxyds besteht also darin, dafs bei 280° $\frac{1}{3}$ seiner Essigsäure in Kohlensäure und Essiggeist zerfällt ($CO_2 + C_3H_6O = C_4H_6O_3$), und die anderen $\frac{2}{3}$ mit dem ganzen Oxydgehalt zu anderthalb basischem Salz verbunden bleiben, welches noch nicht bei jener Temperatur zersetzbar ist. W.

Digitized by Google

Leichte Bereitungsart von Cyankalium;

von *A. Wiggers.*

Bei Gelegenheit der Bereitung von Cyankalium für das chemische Laboratorium zu Göttingen versuchte ich eine Methode, deren sich der verstorbene Oberbergcommissär Brande in Hannover bedient haben soll, darin bestehend, dafs man Blausäure durch eine Auflösung von Kali in Alkohol leitet. Bei den von mir darüber angestellten Versuchen hat sie sich so praktisch brauchbar herausgestellt, dafs sie gewifs näher gekannt zu werden verdient, zumal das Cyankalium jetzt nicht blofs rein chemisches Interesse besitzt, sondern auch in der Arzneikunde angewandt wird, und zur Darstellung einer medicinischen Blausäure von stets gleicher Beschaffenheit von Th. Clark*) (Journ. d. Ch. med. 1831 p. 544) und Richard Laming (The Lancet. 1833 p. 623) vorgeschlagen worden ist.

Auf folgende Weise bekam ich ein sehr befriedigendes Resultat. Zwei Theile fein geriebenes Blutlaugensalz werden in einem Kolben mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser und darauf mit einem erkalteten Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Theilen englischer Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser vermischt. Ich verband den Kolben mit einem Welter'schen Sicherheitsrohr. In Ermangelung desselben kann auch eine einfache zweischenkliche Glasröhre angewandt werden, aber dann mufs man, um das Zurücksteigen zu vermeiden, eine bis in die Masse des Kolbens reichende Glasröhre durch den Kork anbringen. Dann wird 1 Theil möglichst kohlensäurefreies Kalihydrat in 3 bis 4 Theilen, wenigstens 90procentigen, Alkohols aufgelöst und die erhaltene Lösung filtrirt. Diese Lösung kann durch Wärme befördert werden, aber nicht in dem Grade, dafs der Alkohol durch

*) Annal. d. Pharm. B. I. S. 44.

Digitized by Google

das Kali zersetzt und gefärbt werde. Um sie noch mehr zu erleichtern, wähle man Kalihydrat, welches durch Abdunsten zur Trockne erhalten, nicht aber darauf geschmolzen worden ist. In diese Auflösung leitet man nun die beim Erhitzen des Kolbens sich aus der darin befindlichen Masse, unter ruhigem Kochen, gasförmig entwickelnde Blausäure. Diese wird davon vollständig absorbirt, wobei die Flüssigkeit sich stark erhitzt, daher es zur Vermeidung von Zersetzungen nöthig wird, sie gleich von Anfang an abzukühlen, und die Entwickelung der gasförmigen Blausäure möglichst langsam zu betreiben. Die Entwickelung der Blausäure wird so lange fortgesetzt, bis man bei verstärktem Feuer und dem dabei sich einstellenden stossenden Kochen merkt, dafs viel mehr Wasserdampf als Blausäure übergeht. Die Blausäure ist dann zwar noch nicht gänzlich ausgetrieben, was vielleicht erst nach dem Verdunsten bis zur Trockne der Fall seyn möchte, aber das von da an mit übergehende Wasser würde den Alkohol zu sehr verdünnen und befähigen, eine gröfsere Menge von Cyankalium in Auflösung zurückzuhalten. Gleich von Anfang des Eintretens der Blausäure an, fällt aus der Lösung des Kali's in Alkohol das Cyankalium nieder, wodurch sie am Ende zu einem dünnen Brei wird. Diesen Brei bringt man auf ein Filtrum, und läfst die darin befindliche Flüssigkeit möglichst daraus abtropfen, was man durch gelindes Klopfen an den Trichter sehr befördern kann. Nachdem man dann den Brei noch ein Paar Mal mit starkem Alkohol befeuchtet und diesen durchsickern gelassen hat, prefst man ihn sogleich zwischen vielem Löschpapier möglichst aus, und trocknet ihn so schnell, wie möglich, z. B. auf einer erhitzten Eisenplatte, aus.

Von zwei Unzen Blutlaugensalz in krystallisirtem Zustande bekam ich 6 Drachmen trocknen Cyankaliums in Gestalt eines rein weifsen, krystallinischen Pulvers. In 2 Unzen Blutlaugensalz aber sind nach der Rechnung beinahe 10 Drachmen

Digitized by Google

Cyankalium enthalten. Der Verlust hat einestheils darin seinen Grund, dafs die Blausäure nicht völlig ausgetrieben worden war, anderntheils auch darin, dafs die von dem Cyankalium abgetropfte Alkoholflüssigkeit etwas davon gelöst zurückhält (100 Theile 94procentigen Alkohols lösen bekanntlich etwa 1 Theil auf); Nach raschem Verdunsten und Erkaltenlassen schiefst daraus zwar noch etwas an, aber es dürfte sich die Gewinnung dieses Theils nur bei der Darstellung gröfserer Mengen belohnen.

Durch Anwendung von noch weniger Wasser und anhaltenderes vorsichtiges Austreiben der Blausäure, wie ich bei meinem letzten, hier beschriebenen Darstellungs-Versuche angewandt habe, ist es vielleicht möglich, eine noch gröfsere Ausbeute zu erhalten.

Die angegebene Menge von dem in Alkohol zu lösenden Kalihydrat entspricht ziemlich genau dem, in dem Blutlaugensalze enthaltenen Kalium, wonach es eigentlich 0,967 von 1 Theile betragen sollte. Da es aber gewöhnlich etwas mehr Wasser enthält, als wirkliches Kalihydrat, zumal wenn es durch bloſses Abdunsten erhalten worden war, und häufigst auch etwas kohlensaures Kali, welches bei dem Auflösen in Alkohol und Filtriren der Lösung davon abgeht, so entspricht es eigentlich einer noch geringeren Menge, als 0,967; aber es beträgt doch noch immer mehr, als davon verbraucht wird, indem aus dem Blutlaugensalz nicht alle Blausäure auszutreiben für zweckmäfsig erachtet wurde, daher sich in dem vom Cyankalium abgetropften Alkohol neben etwas Cyankalium auch noch etwas freies Kali fand.

Der eigentliche Vortheil dieser Methode besteht 1) in ihrer einfachen und leichten Ausführung, 2) in der Anwendung einer so geringen Menge Alkohols, dafs dieser wenig in Betracht kommt; obschon ihn denkende Arbeiter doch noch wieder zu benutzen wissen werden, zumal bei der Darstellung

Digitized by Google

gröfserer Mengen, und besonders 3) in der Gewinnung eines Cyankaliums, welches nur rein seyn kann; so dafs der, welcher die bekannte Darstellung desselben aus Blutlaugensalz durch Glühen, u. s. w., versucht und die dabei vorkommenden Schwierigkeiten und Bedingungen für die Erhaltung eines reinen Products kennen gelernt hat, sich gewifs der nun beschriebenen Methode bedienen wird.

Ueber die Tinctura nervina Bestuscheffii und die Bildung des Eisenchlorürs durch Aussetzen von Lösungen des Eisenchlorids in Aether, Aetherweingeist und Alkohol an das Sonnenlicht;

von Apotheker *Kerner* aus Besigheim.

Als Beweis für meine (in einem kürzlich in unserem Correspondenz-Blatt eingerückten Aufsatz), geäufserte Behauptung, dafs unter den Präparaten aus früherer Zeit herrührend, manche seyen, deren Natur noch nicht hinreichend untersucht sey, will ich hier die Tr. nervina Bestuscheffii aufführen.

Wie wir aus dem folgenden sehen werden, so ist es nicht sowohl der je nach der angewandten Bereitungs-Methode veränderliche Eisengehalt, das unconstante Verhältnifs von Chlor und Eisen, und das spec. Gew. dieser Tinctur, was besondere Rücksicht verdienen dürften, als vielmehr die theilweise Bildung eines neuen Körpers durch das Sonnenlicht, abgesehen von der Umwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlorür.

Digitized by Google

Um genau zu wissen, was man eigentlich unter Tr. nerv. B. versteht, müssen wir zur Original-Vorschrift (1) Bestuscheffs zurückkehren. Diese besteht darin, dafs man das aus Schwefelkies, Rofsschwefel und Quecksilber-Sublimat auf eine weitläufige Weise bereitete sublimirte Eisenchlorid, an der Luft zerfliefsen läfst, dann auf 3 Drachmen des so erhaltenen braunrothen Liquors, 12 Unzen Alkohol von Franzbranntwein gieſst, das Gemische bei öfterem Umschütteln einige Tage an einem kühlen Orte stehen läfst, wobei es mit einer gelbrothen Farbe einen ätherartigen Geruch annimmt und nun die merkwürdige Eigenschaft besitzt, dafs es in verschlossenen Flaschen dem Sonnenlicht ausgesetzt, ohne einen Niederschlag zu bilden, völlig farblos wird. Dieses Bleichen der Tr. gehört ebenso zum Prozefs, als dafs man den nun weifsen Liquor, um ihm den Zutritt der Luft zu verschaffen, im Schatten auf eine kurze Zeit öffnet, oder von einem Glas ins andere gieſst, wodurch er wieder die schöne goldgelbe Farbe annimmt, die ihm den Namen Goldtinktur verschaffte.

II. Klapproth änderte 1782 obige Vorschrift in der Art ab, dafs er an der Luft, auf trockenem oder nassem Wege bereitetes, zerflossenes Eisenchlorid mit dem doppelten seines Gewichtes Schwefeläther untereinander schüttelte, und wenn dieser jenem den gröfsten Theil Eisen entzogen, und eine gelbbraune Farbe angenommen hatte, davon abgeschieden, mit der zweifachen Menge Alkohol gemischt, und dann die zuvor in der Sonne entfärbte Mischung, nachdem sie im Dunkeln die gelbe Farbe wieder angenommen hatte, als eisenhaltiger Schwefeläther-Weingeist, statt einer kräftigern, als der Bestuscheff'schen Tinktur aufbewahrt wurde.

Im Laufe der Zeit erlitt die Vorschrift zur Bereitung dieser Tr. hauptsächlich noch Veränderungen durch III. Trommsdorff, IV. Dörfurth, V. Buchholz, VI. d. Pharm. Würtemb., VII. d. Pharm. Boruss., VIII. Geiger, u. zwar wie folgendes Schema zeigt:

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Liq. ferri muriat. oxyd.	1	1				1	1	
Ferr. muriatic. sicc.			1	1	1			1
Naphta vitrioli	0	2	8		4	2	2	4
Liq. anod. m. II.				9				
Alkohol	32	6	3–4	0	8	4	4	2

Sollte man nach dieser Zusammenstellung nicht glauben, das Eisen spiele nur eine Nebenrolle in der Tr., da in der Folge auf das Verhältnifs desselben zur Flüssigkeit, in Beziehung auf die Original-Vorschrift von Bestuscheff gar keine Rücksicht genommen wurde? — Ebenso war auch die Bereitungs-Methode des zu dieser Tr. verwendeten Eisenchlorids, eine willkührliche geworden, was durchaus nicht gleichgültig ist, wie uns die Erfahrung von Jahn *) lehrt, der fand, dafs ein auf nassem Wege mit Salpetersäure Zusatz, letztere im Ueberschufs enthaltend, bereitetes Eisenchlorid, statt sich mit Aether-Weingeist am Sonnenlichte zu entfärben, tief dunkelgrün gefärbt wurde.

Manche Chemiker hielten es sogar nicht einmal für unumgänglich nothwendig, die Tinct. dem Sonnenlichte auszusetzen, wie Buchholz, der in seiner Theorie und Praxis sagt: „zur innigen Vereinigung der Theile dieses Präparates und zu dessen Verfeinerung überhaupt, ist es gut, es durch das Sonnenlicht vorher zu entfärben, doch ist dieses nicht geradezu nothwendig.“

Warum wurde der Tr. Aether zugesetzt? — Klapproth gibt zwar an, man erhalte durch Zusatz von Aether eine kräftigere Tr. als die Bestuscheffsche; es fragt sich aber noch, ob diese Behauptung wirklich auch auf therapeutische Erfahrungen gestützt ist. — Ist doch der Weingeist allein schon hinreichend im Sonnenlicht die Chlorid-Verbindung in Chlorür umzuwandeln, wie wir aus der Bestuscheff'schen Vorschrift sehen und wie ich mich durch eigene Versuche überzeugte. Ursprünglich

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIX. S. 314.

Digitized by Google

enthielt die Tr. wohl nur eine Aether-Art, den Salzäther, später aber wohl drei verschiedene Aether-Arten, Salz-, Salpeter- und Schwefel-Aether. Daher mag es auch vielleicht kommen, dafs früher auf das spec. Gew. der Tr. nie ein Augenmerk gerichtet wurde, erst in der neuesten Auflage der preufs. Pharmacopöe, ist solches bestimmt und beträgt nach demselben 0,830 — 0,840.

Ich gehe nun zu meinen Versuchen über. — Zur Bereitung der Tr. stellte ich mir vorerst, um ganz sicher zu seyn, dafs das Eisenchlorid ganz frei von Salpetersäure sey, dasselbe durch Hindurchleiten von Chlor durch eine Auflösung von Eisenchlorür dar, dampfte die mit Chlor gesättigte, von Eisenchlorür freie Lösung auf dem Wasserbade ab, wo nach dem Erkaltenlassen, Eisenchlorid in gelben Halbkugeln oder Kugelsegmenten von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser erhalten wurde. Von diesen wurde nach Geigers Vorschrift, 1 Unze mit 4 Unzen Schwefeläther in einem Medizinglase übergossen und tüchtig geschüttelt; die Auflösung erfolgte schnell, und während sich die Wandungen des Glases, durch Ueberziehen mit einem ockerartigen Körper (der 76 Gr. betrug) trübten, blieb die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig und hatte eine schöne, vollkommen gelbe Farbe angenommen.

Die Flüssigkeit wurde nun abgegossen, mit 2 Unzen Weingeist vermischt und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nachdem die Sonnenstrahlen etwa 6 Stunden auf die Tinktur eingewirkt haben mochten, schien letztere etwas trübe zu werden, was bei näherer Betrachtung aber daher rührte, dafs sich an den innern Wänden des Glases eine Flüssigkeit in äufserst kleinen Tröpfchen abgesetzt hatte, diese vergröfserten sich bei längerem Aussetzen an das Sonnenlicht, sanken zu Boden und vereinigten sich zu einer Flüssigkeit von hellgrünlicher Farbe. Bei öfterem*) Aussetzen an die Sonne nahm die schwere

*) Nach Landerer ist in Griechenland ein Aussetzen von 4—5 Minuten an das Sonnenlicht hinreichend, die Tr. gänzlich zu entfärben.

Digitized by Google

Flüssigkeit immer mehr zu; es fingen sich lichte bläulichgrüne Krystalle auszuscheiden an, die sich so lange vermehrten, bis die schwere Flüssigkeit ganz verschwunden und an deren Stelle ein Ring von Eisenchlorür-Krystallen, den die Form des Bodens vom Glase hatte, getreten, und die Flüssigkeit wasserhell geworden war. Die Krystalle betrugen im feuchten Zustande über 4 Drachmen, die abgegossene Tr. 6 Unzen $2\frac{1}{2}$ Drachmen.

Ehe wir weitergehen, wollen wir die spec. Gewichte der angewandten Flüssigkeiten, so wie die der erhaltenen Produkte zusammenstellen.

1. Der zur Auflösung des Eisenchlorids angewandte Aether hatte ein spec. Gew. von . . . . . 0,730.
2. Der Weingeist . . . . . 0,832.
3. Eine Mischung von 2 Theilen Aether und 1 Th. Weingeist . . . . . 0,784.
4. Die nicht der Sonne ausgesetzte Tinctur. . . 0,850.
5. Die Tinktur nach dem Aussetzen an das Sonnenlicht . . . . . 0,806.
6. Die aus 1 Unze von Nr. 5. bis auf 1 Drachme abdestillirte Flüssigkeit nach dem Aussetzen an das Sonnenlicht . . . . . 0,771.
7. Eine Auflösung von 1 Th. Eisenchlorid in 4 Th. Aether . . . . . 0,739.
8. Die von Nr. 7 abdestillirte ätherische Flüssigkeit 0,729.
9. Eine Auflösung von 1 Th. Eisenchlorid in 4 Th. Alkohol nach dem Aussetzen an die Sonne . . 0,9234.
10. Der zu Nr. 9 verwendete Weingeist . . . . . 0,803.
11. Die von Nr. 9 abdestillirte ätherische Flüssigkeit 0,831.

Die Reduktion des Eisenchlorids in Chlorür durch den Aether (Nr. 7) im Sonnenlichte ging ziemlich schnell von statten, dabei bildeten sich wie beim Aetherweingeist Krystalle von Eisenchlorür, allein auch durch langes Stehenlassen an

Digitized by Google

dem Sonnenlicht, hatte sich nicht die ganze ausgeschiedene schwere Flüssigkeit in Krystalle verwandelt, es blieb noch etwas Flüssigkeit über, die sich mit der Zeit bräunlich färbte, während aber die Krystalle die lichte bläulich grüne Farbe behielten.

Was die Probe Nr. 9 betrifft, so geschieht die Reduktion mit Alkohol bedeutend schwieriger, als mit Aether und Aetherweingeist, die Flüssigkeit wird auch durch langes Stehen an dem Sonnenlicht nicht farblos, sondern erhält eine lichtblaue Farbe, gleich einer verdünnten Kupferauflösung, das gebildete Chlorür bleibt gelöst, es ist keine Spur von Krystallisation wahrzunehmen, nur ein höchst unbedeutender schwarzer pulveriger Bodensatz (vielleicht kein $\frac{1}{4}$ Gr. betragend) zeigte sich im Glase.

Nach dem oben erwähnten hatten sich also, nach Abzug von 76 Gran bas. Eisensalz, die sich an den Wandungen des Glases abgesetzt hatten, 404 Gr. Eisenchlorid im Aether-Weingeist aufgelöst. In diesen sind durch Umwandeln des Chlorids in Chlorür 161,72 Chlor frei geworden. — Was wurde nun aus diesem frei gewordenen Chlor? — Ein Theil desselben mufs der Flüssigkeit, sey sie nun Aether, Aetherweingeist oder Alkohol, Wasserstoff entzogen und Salzsäure gebildet haben, denn sämmtliche mit Eisenchlorid behandelte Flüssigkeiten reagirten stark sauer, auch waren die die Gläser schliessenden Korkstöpsel sehr bald von der Säure angegriffen; der sicherste Beweis, dafs wirklich freie Säure vorhanden war, ist aber der, dafs die 3 Destillate Nr. 6, 8, 11 sauer reagirten und mit salpeters. Silber einen ziemlich starken, weifsen, käsigen in Ammoniak löslichen Niederschlag gaben. Ein anderer Theil Chlor hat sich zweifelsohne mit dem Aetherin des Alkohols verbunden, welche Bildung bei Anwendung von Aetherweingeist zur Auflösung der Eisen-Verbindung nicht, aber sehr gut bei Anwendung von Alkohol an dem dem Salz-

Digitized by Google

ätherweingeist ähnlichen Geruche, besonders in der wieder abdestillirten alkohol. Flüssigkeit zu bemerken ist.

Welche weitere Zersetzungen erleiden die mit der Eisenverbindung dem Sonnenlichte ausgesetzten Flüssigkeiten? —

Um die gasartigen Produkte zu sammeln, füllte ich ein Medicinglas mit einer Auflösung des Eisenchlorids in Aetherweingeist, in dem von Geiger angegebenen Verhältnisse zu der Tr. B., ganz voll, so dafs eine auf die Mündung des Glases gesetzte, ganz feine Sförmige gebogene Röhre durch Eindrücken des Korkes ganz gefüllt wurde. Diese Vorrichtung wurde nun dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei sich alsbald Gasblasen entwickelten, die nebst dem mit übergerissenen Aether in einem Eudiometer über Wasser aufgefangen wurden. Aus 23 Drachmen Flüssigkeit erhielt man ungefähr $2\frac{1}{2}$ Cub. Zoll Gas. Dasselbe verpuffte, nachdem es nehmlich durch Schütteln mit viel Wasser vom Aether befreit worden war, weder mit Wasserstoffgas vermischt, durch den elektr. Funken, noch färbte sich hineingeleitetes Stickoxydgas roth; entzünden liefs sich das Gas auch nicht, weitere Versuche wurden leider mit dem Gase nicht angestellt.

Zur weiteren Untersuchung, ob sich auch feste Produkte gebildet hätten, wurden die Versuche Nr. 6, 8, 11 vorgenommen. Hieraus ergab sich nun, dafs 1. im Aether gar kein Eisen gelöst, sich aber im Laufe der Behandlung eine harzähnliche schwarzbraune, leicht in Aether, nicht in Wasser, Alkohol und Terpentinöl lösliche Materie von eigenthümlichem (etwa der rad. filicis ähnlichen?) Geruch gebildet hatte, die bei dem Destilliren in der Retorte zurückblieb.

2. Dafs aus 1 Unze der Best. Tr. nach Geigers Vorschrift, nach einer Analyse $14\frac{1}{2}$ Gr. Eisenoxyd (was 11,33 Eisenchlorür u. 9,22 Eisenchlorid entspricht) erhalten wurden, ferner, dafs sich hier ebendieselbe harzähnliche Materie gebildet hatte, wie bei der Behandlung mit Aether, nur in weit geringerer Menge.

Digitized by Google

3. Dafs, da beim Abdampfen des Rückstandes von der Alkohol-Verbindung (Nr. 9) und Wiederauflösen in Wasser in letzterem sich nichts Unlösliches ausgeschieden hatte, der Alkohol eine etwas andere Zersetzung als der Aether erleiden mufs.

Schliefslich ist noch hervorzuheben, dafs also das Eisenchlorid in Aether, Aetherweingeist und Weingeist leicht löslich, dagegen aber das Eisenchlorür in Aether gar nicht, in Aetherweingeist ziemlich schwer, in Alkohol aber leicht auflöslich ist.

Chemische Notizen;

von Dr. *Rudolph Böttger.*

1. Ueber die Ansicht Derer, welche meinen, es wirkten die bei der Zersezzung knallsaurer Präparate entstehenden Explosionen meist nach *unten.*

Schon oft habe ich die Meinung äufsern hören, dafs bei der plötzlichen Zersetzung knallsaurer Salze, werde diese durch Reibung, durch Druck oder durch Einwirkung chemischer Potenzen eingeleitet, die gröfste Wirkung stets nach *unten* erfolge. Mir ist nicht bekannt, wer diesen Satz zuerst aufgestellt. Es leuchtet aber von selbst ein, dafs diese Annahme nur relativ richtig, und dafs der Begriff von *oben* und *unten* hier ebenfalls nur ein sehr relativer seyn könne. Schon aus der Wirkung des gewöhnlichen Schiefspulvers (bei der sogenannten Rückwirkung desselben) bei der Entzündung in Schiefsgewehren, besonders in Kanonen, läfst sich ganz unzweideutig nachweisen, dafs nur da die gröfste Kraftäufserung statt finden könne, wo das durch die Zersetzung des Pulvers sich entwickelnde Gasgemenge den gröfsten Widerstand findet, also in diesem Falle: an den festen Wänden der Pulverkam-

Digitized by Google

mer. Fehlte die Rückwand, d. h. die der Mündung gegenüberliegende hintere Seite des Gewehrlaufs und man brächte die Ladung gerade in die Mitte des Laufs und bewirkte dann im Mittelpunkte der Ladung auf irgend eine Weise die Entzündung, so würden natürlicher Weise nur die Innenwände des Laufs nach oben, unten, und zur Seite den Hauptwiderstand leisten und die Elasticität der sich durch die Zersetzung des Pulvers entwickelnden Gasarten die Ladung zu den zwei entgegengesetzten offen stehenden Mündungen des Gewehrlaufs hinaustreiben, und zwar, wie sich von selbst versteht, mit einer weit geringern Kraft, als bei Entweichung der elastischen Dämpfe aus nur *einer* Mündung. Da nun die Zersetzung knallsaurer Präparate weit schneller und im wahren Sinne des Worts momentan geschieht, so zwar, dafs Anfang und Ende der Zersetzung scheinbar *eins* ist, so mufs, abgesehen von der weit heftigern Wirkung dieser Präparate, doch ganz dasselbe geschehen, was bei der Zersetzung des verhältnifsmäfsig langsamer wirkenden Schiefspulvers erfolgt. Legt man z. B. knallsaures Silberoxyd auf eine feste Unterlage, so trifft das bei der Zersetzung dieses Körpers sich entwickelnde Gas nach allen Richtungen, aufser nach unten, die atmosphärische Luft, die im Vergleich zu jener festen Unterlage keinen bedeutenden Widerstand leistet, während die gröfste Kraftäufserung gegen diese letztere statt findet. Ist diese Annahme gegründet, woran, wie ich glaube, wohl Niemand zweifeln wird, so folgt von selbst, dafs, wenn wir es möglich machen, knallsaures Silberoxyd zu placiren, dafs nur *über* ihm, also nach *oben zu* eine feste Wand aufgestellt, dagegen nach den übrigen Seiten zu ein freier Raum gelassen wird, dann auch nur gegen diese *obere* Wand die gröfste Wirkung des sich zersetzenden Präparates wird stattfinden können. Etwas ähnliches mufs dann natürlicher Weise auch erfolgen, wenn wir das Präparat an eine senkrecht stehende *Seitenwand* oder zwischen *zwei*

Digitized by Google

senkrecht stehende Seitenwände placiren. Hieraus geht hervor, dafs die zerstörende Wirkung der Knallpräparate hauptsächlich durch *Widerstände von Aufsen* bedingt oder modificirt werde. Diefs läfst sich recht augenscheinlich dadurch beweisen, dafs man frisch bereitetes knallsaures Silberoxyd mit etwas Gummiwasser befeuchtet, auf Holzscheiben aufträgt, die Masse trocken werden läfst, und dann mittelst eines langen Eisendrathes, dessen eines Ende man mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure benetzt, berührt. Im Momente der Berührung erfolgt unter heftiger Explosion die Zersezzung des Knallpräparats und die dadurch hervorgebrachten Corrosionen an den Holzscheiben, an welcher Seite diese letztern auch angebracht seyn mögen, dienen zum Beleg des so eben Angeführten.

2. Einfacher Versuch, um das plötzliche Auftreten von Elektricität bei chemischer Wechselwirkung nachzuweisen.

Um nachzuweisen, dafs bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen stets mehr oder weniger Elektricität frei wird, empfehle ich folgendes höchst überraschende und eben defshalb zu einem Collegienversuch sich besonders eignende Experiment. Man nehme einen *Stanniolstreifen* von ungefähr 6 bis 8 Zoll Länge und 2 bis 3 Zoll Breite, lege auf die *Mitte* desselben etwas krystallisirtes, trocknes salpetersaures Kupferoxyd (etwa 4 erbsengrofse Stücke), wickele das Salz durch Zusammenlegen des Stanniolstreifen fest ein, so dafs es auf möglichst vielen Punkten mit dem Metallstreifen in Contakt kommt, drehe dann die eine Hälfte des Stanniolstreifen nach rechts, die andere nach links, gerade als ob man einen Bindfaden zusammendrehen wollte und bringe dann diese beiden fest zusammengedrehte Enden mit einem Multiplicator mit astatischer Nadel in Verbindung, durchsteche hierauf mittelst einer Nadel mehrfach diejenige Stelle des Stanniolstreifs,

Digitized by Google

welche das Kupfersalz unmittelbar umgibt, und befeuchte dann mittelst einer kleinen Spritzflasche oder einem Tropfglase diese Stelle mit etwas Wasser, so dafs mehrere Tropfen durch die gemachten kleinen Oeffnungen zum Salze dringen können. Nach Verlauf von ungefähr *einer* Minute tritt dann eine sehr stürmische Reaction ein; aus den mit der Nadel gemachten Oeffnungen entweichen salpetersaure Dämpfe und der Stanniolstreif *wird nicht selten unter dem heftigsten Funkensprühen* zerstört. Sobald bei dieser aufserordentlichen Reaction die wirkliche *Zerstörung* des Stanniolstreifen, da, wo das Salz gelegen, erfolgt, bemerkt man deutlich nicht blofs ein Schwanken, sondern eine sehr heftige Bewegung der Magnetnadel, dafs sie sich mehrere Male um sich selbst dreht. Dafs das Auftreten der Elektricität hier nicht eine Folge von der bei der Zersetzung des Salzes frei werdenden *Wärme* seyn könne, indem die eine Hälfte des Stanniolstreifs vielleicht momentan eine höhere Temperatur als die andere Hälfte annehmen könnte, glaube ich durch einen andern nicht minder interessanten Versuch nachweisen zu können. Bedient man sich nämlich statt des Stanniolstreifs eines *Platinblechs*, und bringt auf dessen Mitte etwas Weniges von oxalsaurem Silberoxyde, einem Salze, welches bekanntlich durch concentrirtes Sonnenlicht, so wie durch einen heifsgemachten Drath unter schwacher Explosion zersetzt wird, aber keineswegs auf das Platinblech chemisch einzuwirken im Stande ist, und berührt dasselbe dann mit einem rothglühenden Eisendrath, (ohne mit dem Platinstreif in Contakt zu kommen), so bemerkt man, da bei der Zersetzung des Salzes der Platinstreif nicht durchschnitten oder in zwei Hälften getheilt wird, nicht die mindeste Ablenkung der Magnetnadel, obwohl bei diesem Zersetzungsprozesse ebenfalls eine nicht unbedeutende, plötzliche Wärmeentwicklung stattfindet.

Digitized by Google

3. Ueber das eigentlich Wirksame im sogenannten Rhusma, und die Entdeckung einer merkwürdigen Eigenschaft des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums.

Schon vor längerer Zeit nahm ich, veranlafst durch eine in einem englischen Journale mitgetheilte Notiz, in meinen Vorlesungen Gelegenheit, die Aufmerksamkeit meiner Zuhörer auf das von einigen Völkern des Orients, so wie von einigen Religionssekten, denen der Gebrauch der Rasirmesser untersagt ist, zur Entfernung ihres Barthaars benutzte sogenannte *Rhusma* zu lenken, ohne jedoch gleich anfangs im Stande gewesen zu seyn, das eigentlich Wirksame in diesem Mittel näher angeben zu können. Der Gegenstand an sich, obwohl nicht neu, bot dennoch sowohl in chemischer wie in technischer Beziehung manche interessante Seite dar, so dafs ich mir es angelegen seyn liefs, die mannichfaltigsten Versuche mit jenem Haarvertilgungsmittel anzustellen, deren Ergebnisse ich bereits auch in einer der Sitzungen der diesjährigen Versammlung der Naturforscher in Freiburg zur Sprache gebracht und daher gegenwärtig keinen Anstand mehr nahm, dieselben der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Unter *Rhusma* versteht man bekanntlich ein breiartiges grau aussehendes Gemeng, welches beim Zusammenreiben von *einem* Gewichttheil Auripigment mit ungefähr 2 bis 3 Gewichttheilen gewöhnlichem, frischem Kalkhydrat gewonnen wird. Das hierbei entstehende Produkt, ein Gemeng von unauflöslichem arseniksaurem Kalk und auflöslichem Calcium-Sulfarsenit ($2CaS + As_2S_3$) hat die merkwürdige Eigenschaft, das Barthaar in ganz kurzer Zeit, sobald dasselbe damit überstrichen wird, zu zerstören, ohne die Epidermis, wenigstens bei nicht sehr *lange* andauernder und nicht *zu oft* wiederholter Einwirkung, merklich anzugreifen. Man will jedoch bemerkt haben, dafs diejenigen, welche sich des *Rhusma anhaltend*, statt des Rasirmessers, zur Entfernung des Barthaars bedienten, flechten-

Digitized by Google

artige Ausschläge bekamen, was denn Grund genug war, dasselbe gänzlich in Mifskredit gerathen zu sehen. In der That sollte man auch auch dieses Haarvertilgungsmittel, dessen ein Bestandtheil zu den giftigsten Stoffen gehört, und welches so leicht in der Hand des Laien, wenn auch nur *äufserlich* angewandt, dennoch die schrecklichsten Folgen nach sich ziehen kann, ganz verbannen.

Es ist auffallend, warum bisher noch Niemand sich speciell mit der Untersuchung des Rhusma abgegeben, warum überhaupt der merkwürdigen Eigenschaft jenes Mittels, das in ältern Schriften häufig erwähnt, in den neuern chemischen Werken dagegen kaum gedacht wird. Wir wissen bis auf diese Stunde noch nicht, was eigentlich das *Wirksame* im Rhusma ist, ob der arseniksaure Kalk, oder das Calcium-Sulfarsenit, oder das dem Präparate gewöhnlich noch mechanisch anhängende unzersetzte Kalkhydrat. Direkte Versuche, die ich mit den oben genannten Stoffen angestellt, haben mich gelehrt, dafs nicht der arseniksaure Kalk, wohl aber das Calcium-Sulfarsenit in einem hohen Grade die Eigenschaft besitzt, das Haar nach kurzdauernder Einwirkung, ähnlich der Aetzkalilauge, in eine gallertartige, aufgequollene weiche Masse zu verwandeln; es stand daher zu vermuthen, dafs auch noch andere, auf unsern Organismus weniger nachtheilig und minder heftig einwirkende Schwefelsalze *dieselbe* oder doch eine *ähnliche* Einwirkung äufsern möchten, und in der That ist mir es gelungen, unter der grofsen Zahl dieser Salze in dem *Calcium-Sulfhydrat* (CaS,SH_2) ein Schwefelsalz zu finden, das, ohne die Epidermis *im mindesten* anzugreifen, im *hohen* Grade geeignet ist, das Haar, sobald dasselbe damit bestrichen wird, in ganz kurzer Zeit, oft schon (je nach der Dicke des Haares) nach Verlauf von *einer Minute* zu zerstören. Dasselbe dürfte sonach das Rhusma an Wirksamkeit noch übertreffen. Am besten wendet man es in *Breiform* an. Man

Digitized by Google

bereitet nämlich aus gewöhnlichem Aetzkalk durch Besprengen mit Wasser Kalkhydrat, überschüttet das staubig weifse Pulver dann noch mit so viel Wasser, bis es die Consistenz eines dicken Rahmes zeigt. Die dickflüssige Kalkmilch bringt man in ein mit einer etwas weiten Oeffnung versehenes Glas und leitet *unter fortwährendem fleifsigem Umrühren* so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Masse, bis dieselbe eine dunkle blaugraue Farbe angenommen hat; dann ist das Präparat fertig und zu eben angeführtem Zwecke geeignet. *) Um ihm jedoch den penetranten Geruch nach Schwefelwasserstoff zu nehmen, bedarf es nur des Zusatzes von einigen Tropfen wohlriechender ätherischer Oele. Obwohl die breiartige Masse längere Zeit in offenen Büchsen, ohne eben an Wirksamkeit zu verlieren, hingestellt werden kann, so ist es doch rathsam, dieselbe in verkorkten Gläsern oder Porzellanbüchsen aufzubewahren, weil bekanntlich nach länger andauernder Einwirkung der atmosphärischen Luft dieses Schwefelsalz mehr oder weniger der Zersetzung unterworfen ist. Das Haar wird, wenn man es mit einer Messerrücken dicken Schicht dieser breiartigen Masse belegt, in einem Zeitraume von 1 bis 2 Minuten so erweicht, dafs man es bequem mit einem etwas zugeschärften Stück harten Holzes oder mit einem gewöhnlichen stumpfen Taschenmesser *vollkommen* von der Haut entfernen kann, und es ist dann, als ob man es mittelst eines ganz scharfen Rasirmessers weggenommen hätte.

*) Die blaugraue Farbe ist zwar streng genommen etwas ganz Unwesentliches, indem dieselbe jedenfalls nur in Folge gewisser dem Kalke mehr oder weniger beigemengter metallischer Stoffe auftreten kann; da jedoch der gewöhnliche Kalk nie frei von solchen metallischen Beimengungen gefunden werden dürfte und ich selbst bei den verschiedensten Kalkarten jene Farbe nach und nach habe entstehen sehen, so fand ich späterhin in dem jedesmaligen Auftreten dieser Farbe ein Mittel, woran ich, im Fall dieselbe an Intensität nicht weiter zunahm, die Sättigung des Kalks mit Schwefelwasserstoffgas jedesmal erkannte.

Digitized by Google

Dafs diese Entdeckung übrigens auch in *technischer* Beziehung, insbesondere für *Gerber* und *Kürschner* von praktischem Nutzen seyn wird, bedarf wohl keiner weitern Auseinandersetzung,

4. Ueber eine neue Methode, Phosphoroxyd von beigemengtem Phosphor zu reinigen.

Einem Jeden, der Phosphoroxyd nach der gewöhnlichen Methode durch Verbrennung des Phosphors unter Wasser mittelst eines Stromes von Sauerstoffgas bereitete, ist bekannt, dafs dem auf diesem Wege gewonnenen Präparate noch eine bedeutende Menge freien Phosphors mechanisch anhängt, den man bisher, wenn auch bei noch so vorsichtig geleiteter Destillation doch nur höchst schwierig zu entfernen vermochte, schwierig defswegen, weil, wenn man nicht fortwährend durch den Destillationsapparat eine sauerstofffreie Gasart strömen läfst und die auf den Apparat einwirkende Flamme sorgfältig regulirt, das Phosphoroxyd sich gar leicht zersetzt, und bei Anwendung von minder starker Hitze, der beigemengte Phosphor nicht völlig ausgetrieben wird. Zwar sind in der neuern Zeit ein paar recht empfehlenswerthe Methoden, das Phosphoroxyd rein darzustellen, veröffentlicht worden, unter andern die von Leverrier*) (mittelst Phosphorchlorür), welche gar nichts zu wünschen übrig läfst, dennoch aber glaube ich, wird die Mittheilung einer andern, vielleicht noch leichter ausführbaren Methode nicht ganz unerwünscht seyn.

Als ich vor mehreren Jahren mit der Anfertigung einiger Phosphorpräparate, namentlich mit der Darstellung eines wasserhellen Phosphorsulphurides mich beschäftigte, fand ich unter andern, dafs der Schwefelkohlenstoff unter allen bekannten Körpern das *beste* Lösungsmittel für Phosphor sey, indem ich, der allgemeinen Annahme, dafs Schwefelkohlenstoff nur *acht* Theile Phosphor aufzunehmen vermöchte, zuwider, nachwies, dafs nicht *acht*, sondern *zwanzig* Theile in mittlerer

*) Annal. der Pharm. Bd. XXVII. S. 167.

Digitized by Google

Temperatur von Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden könnten, dafs dagegen das *Phosphoroxyd* sich *ganz indifferent* gegen diesen Körper verhalte. Auf dieses Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Phosphor und Phosphoroxyd gründete ich, wie bekannt, ein Verfahren, um einen vollkommen reinen, wasserhellen Phosphor darzustellen.*) Vor Kurzem benutzte ich nun dieses Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Phosphor auch dazu, um das mit diesem verunreinigte Phosphoroxyd zu reinigen. Es ist mir dieſs auf folgende Weise gelungen:

Man überschütte in einem grofsen Opodeldokglase das nach der Verbrennung des Phosphors unter Wasser resultirende unreine Oxyd mit Schwefelkohlenstoff, dem man ungefähr ein gleiches Volumen absoluten Alkohol zufügt, verkorke das Glas, schüttele den ganzen Inhalt desselben bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr eine Minute lang tüchtig durch einander, und lasse dann das Oxyd sich im Glase ruhig absetzen; ist dieſs erfolgt, so schütte man die phosphorhaltige Flüssigkeit ab, ersetze sie durch ein neues Quantum Schwefelkohlenstoff mit Alkohol und verfahre damit gerade eben so. Zuletzt bringe man das braunrothe Oxyd auf ein Papierfilter, süfse es mit Alkohol und zuletzt mit Wasser aus, und trockne es dann an freier Luft, oder noch besser unter einer Glasglocke über Schwefelsäure. Das auf diese Weise mehrmals von mir bereitete Präparat scheint, wenigstens nach einigen vorläufig damit angestellten Versuchen ganz die Eigenschaften des reinen Oxyds zu haben, es widersteht, beim Zutritt der Luft erhitzt, einer ziemlich hohen Temperatur und entzündet sich erst in dem Augenblicke, wo es in Phosphor zerlegt wird. Mit chlorsaurem Kali gemischt erzeugt es ein stark detonirendes Knallpulver, das *gröfstentheils schon während des Mischens* ohne Anwendung eines starken Druckes, heftig explodirt.

*) Siehe meine Beiträge zur Physik und Chemie S. 78.

Digitized by Google

Jedenfalls dürfte es interessant seyn, durch die Analyse zu ermitteln, ob das auf diese Weise dargestellte braunrothe Oxyd gerade so zusammengesetzt ist, wie das nach Leverrier's Angabe bereitete *gelbe* Oxyd, welches nach ihm aus 4 Atomen Phosphor und 1 At. Sauerstoff bestehen soll, während das von Pelouze auf die gewöhnliche Weise dargestellte und durch Destillation gereinigte rothe Oxyd nur aus 3 Atomen Phosphor und 1 Atom Sauerstoff besteht.

5. Ueber Newton's Farbenringe.

Fast alle Physiker stimmen wohl darin überein, dafs die sogenannten Newton'schen Farbenringe zu den schönsten Erscheinungen gehören, welche die Optik aufzuweisen hat, ich erlaube mir daher eine kleine, die Entstehung und den Wechsel dieser schönen Farbenringe betreffende Notiz hier mitzutheilen. Wenn man eine nach einem sehr grofsen Halbmesser geschliffene Glaslinse auf eine ganz ebene Glasplatte legt, so erscheinen bekanntlich um den Punkt, in welchem sich die beiden Gläser berühren, jene Farbenringe, die man ihrem Entdecker zu Ehren Newton'sche Farbenringe genannt hat. Ganz analoge Erscheinungen sieht man bekanntlich auch an den gewöhnlichen Seifenblasen, und zwar am deutlichsten, wenn man sich so stellt, dafs die Blasen vor einem dunkeln Hintergrunde erscheinen und das Licht weifser Wolken von ihnen zurückgeworfen wird. Am allerschönsten habe ich aber diese Farbenringe in einem mit *etwas Seifenwasser angefüllten luftverdünntem Glase* entstehen sehen, einen Versuch, den ich der Mittheilung eines Freundes, welcher ihn vor Kurzem in England, wenn ich nicht irre, zuerst von Faraday anstellen sah, verdanke, und der als Collegienversuch nicht genug den experimentirenden Physikern empfohlen werden kann. Will man nämlich die Farbenringe recht schön hervortreten sehen, so nehme man ein gewöhnliches *weifses*

Digitized by Google

Arzneiglas von möglichst gleichförmigem Glase (welches etwa $\frac{3}{4}$ oder 1 Pfund Wasser zu fassen vermag), bringe in dieses eine halbe Drachme oder noch etwas weniger ganz reine, dünn geschabte Seife und überschütte diese mit etwa $1\frac{1}{2}$ Loth *destillirtem* Wasser. Hierauf erhitze man vorsichtig unter fortwährendem Drehen das Glas über einer Spiritusflamme so lange bis die Seife in dem wenigen Wasser aufgelöst und die Temperatur der Flüssigkeit dem *Siedpunkte* nahe ist oder diesen erreicht. Dann verschliefse man das Glas *schnell* mit einem gut passenden Korke und überziehe diesen der Luftdichtigkeit wegen noch mit einer Lage Siegellack. Bewegt man dann das bis auf etwa + 18 bis 20° R. erkaltete, oder bis auf diese Temperatur erwärmte Glas so, dafs im Innern eine den *ganzen Durchmesser* des Glases ausfüllende dünne Seifenblase entsteht, (was beiläufig gesagt, im Anfange nicht immer einem Jeden gelingen dürfte, aber dennoch bei einiger Uebung leicht wird zu bewerkstelligen seyn), so sieht man, wenn das Glas nicht vollkommen horizontal steht, oder das dünne ausgespannte Seifenbläschen eine etwas schräge Richtung genommen hat, zu dem höher gelegenen Segmente desselben die unendlich fein zertheilten Seifenpartikelchen gleich einem ätherischen Oele hinziehen, und, indem sich diese in ganz dünnen Lagen ausbreiten, die *prächtigsten Farbenringe* entstehen, welche ohne zu zerfallen, oft Tage lang in dem Glase erhalten werden können.

6. Ueber Aufertigung der Rubine auf dem Wege der Kunst.

Es ist bekannt, dafs Gaudin vor längerer Zeit der Pariser Akademie eine Notiz überreicht hat, *) worin derselbe anzeigt, dafs ihm geglückt sey, Rubine auf dem Wege der Kunst und im Grofsen zu erzeugen, und dafs die Herrn Becquerel und Berthier über Gaudin's Verfahren einen sehr günstigen

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIII. S. 234.

Digitized by Google

Bericht, der unter andern auch in Poggendorff's Annalen mitgetheilt ist, erstattet haben. Ich selbst habe hiernach mittelst eines einfachen Knallgasgebläses ähnliche Versuche angestellt, die mir ebenfalls *vollkommen* gelungen sind. Am besten stellt man den Versuch so an, dafs man frisches, gehörig ausgesüfstes, auf die gewöhnliche Weise aus Alaun dargestelles Thonerdehydrat in einem Uhrgläschen in einer Messerrücken dicken Lage ausbreitet und mit *einem* oder *zwei* Tropfen neutraler oder saurer chromsaurer Kalilösung von mittelmäfsiger Concentration befeuchtet, die Masse dann gleichförmig mittelst des Fingers durchknetet und dann das Ganze *langsam* auf einem gewöhnlichen Stubenofen trocken werden läfst, mit der Vorsicht, die bei dem Austrocknen der Masse entstehenden kleinen Risse, mit Thonerdehydrat stets wieder auszufüllen. Nachdem die Masse *vollkommen trocken* geworden, fafst man etwa ein Zoll langes Stück davon mit der Pincette und leitet die Flamme des Knallgasgebläses, nicht wie Gaudin angibt, unmittelbar in die *Mitte* der Thonscheibe; sondern, wie mir scheint, weit vortheilhafter, auf irgend einen Theil des *Randes*. Schon nach Verlauf von wenigen Minuten sah ich dann jedesmal die schönsten Rubinkügelchen von mehreren Millimetern Durchmesser entstehen, die so hart waren, dafs sie mit Leichtigkeit Glas, Quarz, Granaten und *Topas* deutlich ritzten, und überdiefs, je nachdem ich mehr oder weniger chromsaures Kali anwandte, eine dunkel- oder hellrothe Farbe, gerade wie die rohen *natürlichen* Rubine besafsen, von denen sie auch selbst von Kennern nicht zu unterscheiden seyn dürften.

7. Ueber Page's Elektrisirmaschine.

In zweiten Bande von Dove's Repertorium der Physik wird einer von Page in Vorschlag gebrachten Elektrisirmaschine in Form einer gläsernen Spritze gedacht, die der Verfertiger mit dem Namen Elektrisirmaschine im kleinsten Raume

Digitized by Google

belegt hat. Der Erfinder gibt an, zuweilen nach wenigen Stempelzügen, von dem kleinen kugelförmigen Conduktor Funken von 1 Zoll Länge erhalten zu haben, Hr. Prof. Dove dagegen vermochte mit seiner vom Mechanikus Kleiner in Berlin angefertigten Maschine kaum Funken von 2 bis 3 Linien hervorzubringen. Auch mir hat es nicht gelingen wollen, derselben besonders fühlbare Funken zu entlocken, im günstigsten Falle hatten sie kaum eine Länge von etwa $1\frac{1}{2}$ Linie. Dafs diese Maschine, wie bereits Hr. Prof. Dove bemerkt hat, nur zu Versuchen im Kleinen am Elektrometer wird zu gebrauchen seyn, davon habe ich mich gleichfalls überzeugt, bemerke jedoch, dafs mir beim öftern Gebrauche derselben, eine Erscheinung vorgekommen, auf die ich bereits in Freiburg in einer der Sections-Sitzungen aufmerksam gemacht; sie betrifft nämlich das Auftreten der *positiven* und *negativen* Elektricität an *einem* und *demselben* Conduktor. Zieht man nämlich den Stempel der Page'schen Maschine *aus der Glasröhre hervor*, so entwickelt sich *positive* Elektricität, schiebt man ihn aber *in* die Röhre, so zeigt sich der kleine kugelförmige Conduktor *negativ* geladen, was man am Bohnenberger-Bennet'schen Elektroscop unzweideutig nachweisen kann.

8. Die Bereitung des Zinnoxyduls nach Sandall betreffend.

Das in Erdmann's Journal Bd. XIV. S. 254 mitgetheilte Verfahren Sandall's, reines Zinnoxydul darzustellen, kann ich aus eigner Erfahrung, als *ganz vorzüglich* empfehlen. Man nimmt etwa 4 Gewichtstheile Zinnchlorür und 7 Gewichtstheile krystallisirtes kohlensaures Natron, reibt beide Salze in einem Porzellanmörser innig zusammen, die Masse nimmt dabei eine rahmartige Consistenz an, wird immer dünnflüssiger, entläfst fortwährend, unter grofser Kälteerzeugung und einem schwach knisternden Geräusche Kohlensäure, und erscheint zuletzt ganz flüssig. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten,

Digitized by Google

(was oft schon nach 2 bis 3 Minuten der Fall zu seyn pflegt), bringt man die flüssige Masse in eine porzellanene Abrauchschale über die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe, rührt sie gehörig um, und bringt sie, sobald sie an allen Punkten eine schwärzlich blaue Farbe angenommen, auf ein Papierfilter und wäscht sie so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Kochsalz reagirt. Um es zu trocknen, hat man nur nöthig, es in eine andere Porzellanschale zu bringen und es unter fortwährendem Umrühren über einer ganz kleinen Weingeistflamme vorsichtig bis auf etwa 50 bis 60° R. zu erwärmen, wobei man nicht die mindeste Zersetzung des Präparats zu befürchten hat. Das auf diese Weise bereitete Oxydul übertrifft an Schönheit und Reinheit das nach der gewöhnlichen Methode dargestellte, und es dürfte daher das von Sandall empfohlene Verfahren, schon wegen seiner ungemein schnellen Ausführung sehr zu empfehlen seyn!

Ueber die dem Acetal entsprechende Verbindung des Methyloxyds (Formomethylal);*)

von *Malaguti.*

Das von Gregory entdeckte Formomethylal ist eine sehr wichtige Verbindung, da sie durch ihre Zusammensetzung einer der glaubwürdigsten Aethertheorien einen der stärksten Beweise liefert.

Man nimmt an, dafs das Formomethylal ein dreibasisches ameisensaures Methyloxyd ist, analog dem Acetal,

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVII. S. 135.

Digitized by Google

welches ebenfalls als ein dreibasisches essigsaures Aethyloxyd betrachtet wird.

Um zu bestätigen, ob das Formomethylal die Constitution hat, welche man ihm zuschreibt, zersetzte ich 1 Atom davon, in der Absicht 1 At. Ameisensäure daraus zu erhalten. Ich konnte aber nur $\frac{1}{2}$ At. daraus gewinnen, neben Holzgeist und einem eigenthümlichen Körper, der mit mehreren Eigenschaften begabt ist, welche bei oberflächlicher Prüfung Veranlassung geben könnten, ihn mit dem Formomethylal, woraus er entstanden ist, zu verwechseln.

Die Zusammensetzung dieses neuen Körpers, den ich *Methylal* nenne, wird genau durch die Formel $C_6\ H_{16}\ O_4$ ausgedrückt; das spec. Gew. seines Dampfes ist 2,6 oder 4 Volumina, während die Formel des Formomethylals durch $C_8\ H_{20}\ O_6$ und das spec. Gew. seines Dampfes durch 2,4 oder 6 Volumina ausgedrückt wird.

Zieht man die Formel des Methylals von der des Formomethylals ab, so bleibt $\frac{1}{2}$ At. ameisensaures Methyloxyd.

$C_8\ H_{20}\ O_6$ = Formomethylal
$-\ C_6\ H_{16}\ O_4$ = Methylal

$C_2\ H_4\ O_2 = \frac{1}{2}$ At. ameisensaures Methyloxyd.

Das Methylal ist klar durchsichtig, hat denselben Geruch wie das Formomethylal und erfordert ohngefähr 3 Vol. Wasser zur Auflösung; durch Kali wird es aus seiner wässerigen Auflösung abgeschieden. Es ist löslich in Alkohol, kocht bei $+ 42°$ C., sein spec. Gew. bei $+ 17°$ ist $= 0{,}8551$.

Ungeachtet der so auffallenden Beziehung zwischen dem Methylal und Formomethylal, ungeachtet der Dichtigkeit des Dampfes dieses letzteren Körpers, welche so zu sagen diese so einfache und klare Beziehung sanctionirt, ist das Formomethylal nur ein Gemenge von Methylal und ameisensaurem Methylen.

Digitized by Google

Destillirt man Formomethylal, dessen Zusammensetzung durch die sorgfältigsten Analysen bestätigt wurde, und fractionnirt das Destillat, so wird man finden, dafs jeder fractionnirte Antheil nicht mehr dieselbe Zusammensetzung hat.

Das Formomethylal, welches zu meinen Versuchen gedient hatte, gab bei der Analyse Zahlenresultate, welche mit den berechneten zusammenfielen. Bei der Analyse des ersten Destillationsproducts fand ich 2,3 p. c. Kohlenstoff weniger, dagegen 1,1 p. c. mehr bei der Analyse des letzten Products. In Bezug auf die Natur des Methylals sind meine Versuche noch nicht weit genug vorangeschritten, um darüber entscheiden zu können; ich kann aber mit Sicherheit angeben, dafs sich das Methylal, bei Einwirkung gewisser oxydirender Körper, in Ameisensäure umwandelt; ich weifs aber nicht, ob sich auch gleichzeitig Holzgeist bildet, da meine Art zu experimentiren mich verhinderte diesen Körper zu isoliren oder selbst zu erkennen.

Welches aber auch die Natur des Methylals sey, so bleibt es nicht weniger wahr, dafs das Formomethylal, weit davon ein dreibasischer Aether zu seyn, wie man vermuthet hatte, nichts anderes ist, als ein Gemenge von ameisensaurem Methylen mit einer Substanz, die mit den zusammengesetzten Aetherarten nicht verglichen werden kann.

(Comptes rendus 2 semestre Nr. 9. S. 491.)

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure gegen Zinnchlorür;

von *E. Hering.*

Es ist bekannt, dafs die schweflige Säure, obgleich sie eines der stärksten Reductionsmittel ist, in dieser Eigen-

Digitized by Google

schaft dennoch vom Zinnchlorür übertroffen wird, in der Art, dafs eine Auflösung von schwefliger Säure durch Zinnchlorür völlig reducirt wird. Auf dieser energisch reducirenden Eigenschaft des Zinnchlorürs beruht denn bekanntlich auch eine Methode um käufliche Salzsäure auf die so gewöhnliche Beimengung von schwefliger Säure zu prüfen. Wenn man nämlich einer Auflösung von schwefliger Säure, die man mit einer ziemlichen Quantität Salzsäure vermischt hat, eine kleine Menge einer Auflösung von Zinnchlorür hinzufügt, so trübt sich die anfangs völlig klare Flüssigkeit nach kürzerer oder längerer Zeit, und nimmt dabei anfangs eine schwefelgelbe Farbe an, welche sich jedoch bald in eine mehr dunkelgelbe umwandelt. Diese Wirkung des Zinnchlorürs erfolgt jedoch beinahe augenblicklich, wenn man die gemischten Flüssigkeiten etwas erwärmt, wo alsdann der bekannte Geruch der schwefligen Säure sogleich verschwindet.

Den erwähnten gelben Niederschlag nun hielt man gewöhnlich für ein Gemenge von Zinnoxyd und Schwefel, demzufolge ein Aequivalent Chlor durch 2 Aequivalente Sauerstoff ersetzt worden wären, unter gleichzeitiger Abscheidung von einem Aequivalent Schwefel und Bildung von Zinnchlorid.

Die Vermuthung lag jedoch nahe, dafs der erwähnte Niederschlag auch eine Schwefelungsstufe des Zinns seyn könnte, demzufolge Herr Prof. Liebig sich veranlafst fand, mich mit der Untersuchung des Gegenstandes zu beauftragen.

Es wurde zu diesem Behufe eine Portion einer Auflösung von schwefliger Säure mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und auf die angegebene Weise in der Wärme durch Zinnchlorür reducirt. Der erhaltene, wohl ausgewaschene und bei gelinder Wärme getrocknete Niederschlag wurde hierauf folgenden Versuchen unterworfen.

Mit Aetzkali zusammengebracht, löste sich derselbe nach einiger Zeit vollkommen darin auf, und die Auflösung nahm

Digitized by Google

eine gelbe Farbe an; Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure erzeugten darin einen gelben Niederschlag ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Mit Ammoniak geschüttelt, löste er sich nach einiger Zeit bis auf höchst geringe Spuren vollkommen darin auf, indem sich die Flüssigkeit stark gelb damit färbte; durch Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure wurde er wieder aus der ammoniakalischen Auflösung gefällt.

Mit Kohlenstoffsulphid geschüttelt und längere Zeit damit in Berührung gelassen, veränderte sich weder seine Farbe noch sein Volumen; die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs nach dem freiwilligen Verdunsten nur höchst unbedeutende Spuren von Schwefel.

In Ammoniumsulphid löste sich derselbe leicht und ohne Rückstand auf; Säuren fällten daraus gelbes Schwefelzinn und Schwefel, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas.

Chlorwasserstoffsäure löste ihn beim Erhitzen allmälig auf, unter bedeutender Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas; von Schwefel schieden sich nur geringe Spuren ab. In der Auflösung erzeugten Kali und Ammoniak weifse, im Uebermafs wieder lösliche Niederschläge.

Da nach diesen Versuchen der durch Einwirkung von Zinnchlorür auf schweflige Säure entstandene Körper, als eine Schwefelungsstufe des Zinns zu betrachten ist, so wurde versucht dieselbe durch Verbrennung näher zu bestimmen.

Beim Glühen in einem Porzellanschälchen hinterblieben beim ersten Versuch von 228 Milligr. 181 als weifses Pulver beim zweiten Versuch von 228 - 183.

Das Atomgewicht des Zinnsulphids ist 1137,63 und das des Zinnoxyds 935,29, mithin lieferte die fragliche Schwefelungsstufe beim Verbrennen unter Luftzutritt sehr nahe diejenige Quantität Zinnoxyd, die dem Zinnsulphid entspricht.

Digitized by Google

Die nach der Zersetzung der schwefligen Säure durch Zinnchlorür, von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun eine grofse Quantität Zinnchlorid in Auflösung neben unbedeutenden Mengen von Zinnchlorür.

Das Resultat der Einwirkung von Zinnchlorür auf schweflige Säure wäre also Fällung von Zinnsulphid auf der einen, Entstehung von Zinnchlorid auf der andern Seite.

Es würden sich nämlich 2 At. schweflige Säure mit 3 At. Zinnchlorür gegenseitig zerlegen in ein Atom Zinnsulphid, 2 At. Zinnoxyd und 6 At. freies Chlor, welche letztere sich mit 3 At. Zinnchlorür zu eben so vielen Zinnchlorid vereinigen, so wie die beiden Atome Zinnoxyd mit der freien Chlorwasserstoffsäure gleichfalls Zinnchlorid bilden würden, nach folgenden Gleichungen:

$2\,SO_2 + 3\,Sn\,Cl_2 = Sn\,S_2 + 2\,Sn\,O_2 + Cl_6$ und

$3\,Sn\,Cl_2 + Cl_6 + 2\,Sn\,O_2 + 4\,Cl_2\,H^2 = 5\,Sn\,Cl_4 + 4\,H_2\,O.$

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Physiologie.

Ueber die Ursache und Wirkung der geistigen und sauren Gährung.

Hierüber sind in der letzteren Zeit mehrere Abhandlungen, von deutschen und französischen Gelehrten publicirt worden, welche alle diesen geheimnifsvollen Vorgang vom mikroscopisch-physiologischen Gesichtspuncte aus aufzuklären suchen. Wir heben hier aus einer der ausführlichsten und neuesten dieser Abhandlungen, welche von Hrn. Turpin

Digitized by Google

(Comptes rendus seconde semestre Nr. 8.) mitgetheilt wurde, einige Abschnitte heraus, indem wir uns vorbehalten unseren Lesern die übrigen in späteren Heften nachzutragen, da die Verhandlungen des Hrn. Turpin selbst noch nicht geschlossen sind.

Herr Turpin beschäftigt sich zuerst mit der mikroscopischen Untersuchung der Organisation der Samenhülle der Getreidekörner, vor und nach der Keimung des Embryo, dann geht er über zur Untersuchung der *Maische*, *des Lupulins*, *der Würze* und der *frischen oder neugebildeten Hefe*. Ueber letztere sagt er folgendes:

„Dieſs ist der wichtigste Punkt der interessanten Untersuchungen des Hrn. Cagniard-Latour über die Organisation, Vegetation, Reproduction und die Vermehrung oder Zunahme der Hefenmassen. Wir werden ihm hier folgen, indem wir sorgfältig seine sonderbaren Beobachtungen wiederholen, um uns positiv überzeugen zu können, ob die Hefen, wie man es geglaubt hatte, nur organische Materien ohne Organisation, nur einfache chemische Produkte sind, oder ob sie im Gegentheil aus verschiedenen Arten kleiner Vegetabilien zusammengesetzte Anhäufungen sind, die alle durch die Keimung eines Kügelchens entstanden sind, das aus einem Bläschen eines vegetabilen Zellgewebes ausgetreten ist.

Hierzu war es nothwendig, wie dieſs schon Cagniard-Latour gethan hat, eine Nacht in einer Brauerei zuzubringen, um alle Stadien der Entwickelung der kleinen Vegetabilien, welche aus den die Hefe bildenden Sporen entstehen, mittelst des Mikroscops verfolgen und untersuchen zu können. — Herr Chapelet, welcher mit eben so vieler Kenntniſs als Geschicklichkeit die groſse Brauerei von Luxembourg dirigirt, erlaubte uns unsere Beobachtungen darin zu machen.

Digitized by Google

Es war im Monat October; der Bottich enthielt die hinreichende Würze, um 76 Quart Bier zu machen und das Stellen der Hefe sollte um 10 Uhr Abends vor sich gehen. Eine halbe Stunde später angelangt, untersuchten wir zuerst die frische Hefe, welche angewendet werden sollte, sie gährte, ihre Dichtigkeit war die des Rahms, die Farbe wie Milchkaffee, Geschmack sehr bitter, Geruch nicht unähnlich dem der Fliederblumen*). Unter dem Mikroscop betrachtet, bestand sie fast gänzlich aus blasigen, runden, eiförmigen, bisweilen etwas birnförmigen Kügelchen, die durchsichtig, blafsgelb, an Gröfse von $\frac{1}{300}$ — $\frac{1}{100}$ Mill. variirend, ganz frei, unzusammenhängend und bewegungslos waren. An gewissen Tagen bemerkte man deutlich die durchsichtigere Hülle des Bläschens und den durch die Gegenwart der inneren Körnchen dunkleren, gefärbten Inhalt. Wenn eine gewisse Anzahl dieser Hefenkügelchen in einer Luftblase eingeschlossen sich befanden, so dafs sie sich gegenseitig drückten, so wurden sie vieleckig, was ihre Weichheit beweist und zugleich die eigentliche Bildung der Zellgewebe erklärt, in welchen die kugeligen Bläschen aus derselben Ursache dieselbe Form annehmen. Von diesem Augenblicke blieb kein Zweifel mehr, über ihre vegetabile organisirte Existenz; alle waren mit organischem Leben begabte Individuen, alle hatten schon vegetirt und von einem Punkt bis zu $\frac{1}{100}$ Mill. zugenommen. Waren sie aber als einfache, mit sporentragenden Körnchen erfüllte Bläschen zu ihrer höchsten Entwickelung gelangt? Sollten sie sich unter der so einfachen Form eines *Protococcus* reproduciren, oder entwickelten sich diese Kügelchen, blofs als Sporen oder besser

*) Die aus dem Zellgewebe des Mehles erhaltenen Kügelchen (die Hefe der Chemiker) haben denselben Geruch wie die der Bierhefe, welche aus der Samenhülle der Gerste abstammen. (Cagniard-Latour.)

Digitized by Google

als Knospen betrachtet, als ebenso viele kleine, perlenschnurförmige oder aus mehreren Gliedern bestehende Pflänzchen, wie dieſs Herr Cagniard-Latour angegeben hat. Da der eine oder der andere dieser beiden Zustände vorhanden seyn konnte, so war es nothwendig, diese Kügelchen in der Würze und während der ganzen Dauer der Gährung zu verfolgen.

Wir haben erwähnt, daſs die in dem Bottich enthaltene Würze zur Erzeugung von 76 Quart Bier bestimmt war; in diese Flüssigkeit wurden 35 Pfd. Hefe gebracht, welche sich zu der schon darin vorhandenen hinzuaddirte. Was bezweckte man mit diesem Zusatz der Hefe? Man steigerte, wie schon erwähnt, die Gährung erregende Kraft der sich schon in der Menge befindenden natürlichen Hefe, und man *säete*, wie man sogleich sehen wird, in einen eigenthümlichen Boden, die Würze, eine reichliche Anzahl von Sporen oder reproductiven Körpern, welche sich darin entwickeln und im Uebermaſs wieder erzeugen muſsten. Eine Stunde nach dieser Aussaat, um 11 Uhr, als die Gährung angefangen hatte, nahmen wir eine erste Probe heraus, welche unter dem Mikroscop die gröſste Anzahl von Kügelchen erkennen lieſs, welche eine und bisweilen zwei Knospen getrieben hatten, die, als jünger durchsichtiger waren als das erzeugende oder Mutter-Kügelchen.

Bei einer zweiten, um 1 Uhr Morgens geschöpften Probe, waren alle, oder fast alle Kügelchen, welche bei der ersten Beobachtung nur sehr kleine farblose Knospen hatten, verdoppelt oder aus 2 Gliedern zusammengesetzt, indem die Knospe denselben Durchmesser, erreicht hatte wie ihr Erzeuger. Auf einer gewissen Anzahl dieser Zwillingsindividuen zeigten sich schon einige neue Knospen.

In einer Reihe von stündlich bis zu 6 Uhr Morgens, wo das Bier auf das Faſs gebracht wurde, geschöpften Proben sahen wir diese kleinen Pflänzchen fortfahren zu

Digitized by Google

wachsen und an Gliedern zuzunehmen. Bei der letzten waren fast alle mit 4 oder 5 blasigen Gliedern versehen, die mit Körnern erfüllt und meistens durch eine entstehende Knospe oder eine oder zwei andere Seitenknospen begrenzt waren, woraus sich ergab, dafs die kleinen Pflänzchen noch nicht ausgewachsen waren, und dafs sie sich gerne verästeln. Unter diesen perlenschnurförmigen Individuen befanden sich viele andere, welche nur aus 1, 2 oder 3 Kügelchen bestanden; einige waren gerade, andere schwach gekrümmt.

Wir sahen mehreremal, wie diefs Hr. Cagniard-Latour zweimal zu beobachten geglaubt hat, sowohl einzelne, wie auch einen Theil des perlschnurförmigen Stiels ausmachende Kügelchen, einen Theil oder auch alle der inneren Körnchen in Gestalt einer Rakete ausstofsen.

In dieser Probe bemerkten wir einige Fäden, dünner als die Kügelchen der Hefenpflänzchen; einige waren einfach, andere ästig, knollig und enthielten sehr kleine, an einander gereihte Körnchen. Diese Filamente, die einer Art *Hygrocrocis* angehören, machen durchaus keinen Theil der Hefenpflänzchen aus.

Während dieser langen und kalten Nacht, welche fast 9 Stunden gedauert hatte, waren wir fortwährend beschäftigt mit dem Mikroscope zu beobachten, so lange die Beobachtungen Reiz hatten und uns reich an Aufschlüssen über das Produkt der Hefe und über die thätige Rolle zu seyn schienen, welche diese Milliarden von kleinen Pflänzchen bei der Gährung, während ihrer kurzen aber sehr energischen Vegetation spielen müssen. Es reichte hin eine Viertelstunde lang die wachsenden Knospen zu betrachten, um sie nach und nach den Durchmesser erreichen zu sehen, welchen sie als eins der Glieder des perlschnurförmigen Stiels haben sollten.

Nach Hause gekommen waren wir mit unserer Erndte zufrieden, nur war zu bedauern, dafs unsere kleinen Vege-

Digitized by Google

tabilien, für welche wir den Namen *Torula cerevisiae* *) vorschlagen, noch nicht ausgewachsen waren, was sich aus den jungen Knospen, wovon sie begrenzt waren, ergab. Der Brauer hatte, durch Beendigung seiner Operation, sie in ihrer Vegetation rasch aufgehalten, wodurch sich die Glieder auflösten und in Gestalt einer neuen Hefe erschienen, d. h. einer aus kuglichen nicht zusammenhängenden Gliedern bestehenden Masse, die mit einem Getreidehaufen zu vergleichen ist, wovon jedes Korn, als Individuum, seinen reproducirenden Keim in sich trägt.

In der Ueberzeugung, dafs das, was im Grofsen bei dem Brauer vor sich geht, sich auch im Kleinen hervorbringen lasse, wurde in einem Becher ein Boden aus Wasser und Zucker zubereitet, in welchen man die Kügelchen der Bierhefe säete. Das Ganze wurde einer Temperatur von ohngefähr 25° C. ausgesetzt. Diese Aussaat hatte am 3. Novbr. um 8 Uhr Morgens statt; den 5. um dieselbe Stunde war die Flüssigkeit in voller Gährung, und die meisten Kügelchen keimten oder waren in mehr oder weniger vorgeschrittener Vegetation. Als am 6. der Zustand unserer *Torula cerevisiae* von neuem unter dem Mikroscope beobachtet wurde, fand man, dafs eine grofse Anzahl von Individuen sich reicher an Gliedern ausgebildet hatte, als in dem Bottich des Brauers. Mehrere bestanden aus 6 oder 7 Gliedern und aus 2 oder 3 Kügelchen gebildeten Seitenästen; alle vegetirten noch, da ihre Extremitäten mit kleinen durchsichtigen Knospen versehen waren. Obschon reicher an Gliedern wie die der Brauerei, waren sie doch magerer, weniger mit Körnern in ihrem Innern versehen und folglich auch durchsichtiger. Die

*) Wir wissen nicht, ob diese kleinen Vegetabilien nicht der erste Zustand derjenigen sind, welche, in ihrer Vegetation nicht aufgehalten, nach ihrer Ausbildung und Fructification den *Mycoderma cerevisiae Desmaz*, und später das *Penicillium glaucum* constituiren.

Digitized by Google

Ursache davon scheint in der Verschiedenheit der Flüssigkeit zu liegen, worin sie erzeugt waren; die unsrige enthielt nur Zucker, während die in der Brauerei, unabhängig von der zuckerigen Materie, noch nährenden Schleim der Gerste und ätherisches Oel des Hopfens enthielt, welches als Reizmittel auf die Entwickelung der *Torula* gewirkt haben konnte.

Den 8. hörte die Gährung auf, und der durch die Kohlensäureentwickelung gebildete Schaum, fiel auf der Oberfläche der Flüssigkeit zusammen, welche den Geruch nach Sauerteig und den säuerlichen Geschmack der grauen etwas erwärmten Reinette hatte. Diese Flüssigkeit oder Boden, die durch die kleinen Pflänzchen vollkommen erschöpft war, indem sie durch ihr Wachsthum alle nährende Materie absorbirt hatten, wurde zur Gährung untauglich, und alle *Torula* entgliederten sich und fielen als neue Hefe auf den Boden des Bechers nieder, indem sie aus Hunger umkamen. Auch hier waren die Pflänzchen noch nicht ausgebildet, da alle, in dem Moment ihres Zerfallens, im Begriff waren, Knospen zu treiben.

Bringt man die blasigen Kügelchen der Bierhefe in reines Wasser, so findet keine Gährung statt, da sich in diesem wässrigen Medium kein Zucker, kein Reizmittel und keine nährende Materie befindet, welche zu ihrer Keimung und Entwickelung zu *Torula* nothwendig sind; sie sterben darin vor Hunger, zersetzen sich, und gehen unter Ausstofsung eines stinkenden Geruchs in Fäulnifs über. — Während dieser Zersetzung entleerten sie sich von ihren Körnern in ihrem Innern, die das Wasser, indem sie sich damit mengen, trüben und milchig machen. Die zurückbleibenden blasigen Kügelchen sind alsdann durchsichtiger und die freigewordenen Körnchen zeigen eine wirbelnde Bewegung."

Nach einigen in ähnlicher Weise behandelten Abschnitten über das fertige Bier, die neue Hefe, die sogenannten Mycodermen des Bieres, die saure und geistige Gährung der

Digitized by Google

Milch, die Hefe des Aepfel- und Traubensaftes, und die der Essigmutter, gelangt Herr Turpin zu den Schlufsfolgerungen, in welchen er unter anderem sagt:

„Dafs man unter Gährung verstehen mufs: ein Zusammenwirken von Wasser und lebenden Körpern, die sich nähren und entwickeln durch Absorption eines Bestandtheils des Zukkers, indem sie daraus entweder Alkohol oder Essigsäure abscheiden; eine rein physiologische Wirkung, welche anfängt und endigt mit der Existenz von Infusorienpflänzchen oder Thierchen, deren Leben erst mit der totalen Erschöpfung der zuckerhaltigen, nährenden Materie aufhört, wornach sie sich als schleimiger Absatz oder als Hefe am Boden des Gefäfses ansammeln.

Das enträthselte Geheimnifs der geistigen Gährung.

(Vorläufige briefliche Mittheilung.)

Ich bin im Begriff eine neue Theorie der Weingährung zu entwickeln. Ich bin dieser bis jetzt so unbegreiflichen Zersetzung auf die einfachste Weise von der Welt auf die Spur gekommen und betrachte sie völlig als abgemacht. Auch diese Entdeckung beweist wieder, wie einfach die Mittel sind, deren sich die Natur bedient, um die wunderbarsten Erscheinungen hervorzubringen. Ich verdanke sie der Anwendung eines vortrefflichen Mikroscops, welches, nach der Angabe des berühmten Ehrenberg, von dem ausgezeichneten Künstler Pistorius ausgeführt worden ist.

Digitized by Google

Mit Wasser zertheilte Bierhefe löst sich unter diesem Instrumente auf, in unendlich kleine Kügelchen, welche kaum $\frac{1}{800}$ Linie im Durchmesser haben und in feine Fäden, die unverkennbar eine Art Eiweifs sind. Bringt man diese Kügelchen in Zuckerwasser, so sieht man, dafs sie aus Eiern von Thieren bestehen; sie schwellen an, platzen, und es entwickeln sich daraus kleine Thiere, die sich mit einer unbegreiflichen Schnelligkeit auf die beispielloseste Weise vermehren. Die Form dieser Thiere ist abweichend von jeder der bis jetzt beschriebenen 600 Arten, sie besitzen die Gestalt einer Beindorf'schen Destillirblase (ohne den Kühlapparat). Die Röhre des Helms ist eine Art Saugrüssel, der inwendig mit feinen $\frac{1}{2000}$ Linie langen Borsten besetzt ist, Zähne u. Augen sind nicht zu bemerken; man kann übrigens einen Magen, Darmkanal, den Anus (als rosenroth gefärbten Punkt), die Organe der Urinsecretion deutlich unterscheiden. Von dem Augenblicke an, wo sie dem Ei entsprungen sind, sieht man, dafs diese Thiere den Zucker aus der Auflösung verschlucken, sehr deutlich sieht man ihn in den Magen gelangen. Augenblicklich wird er verdaut und diese Verdauung ist sogleich und aufs bestimmteste an der erfolgenden Ausleerung von Excrementen zu erkennen. Mit einem Worte diese Infusorien fressen Zucker, entleeren aus dem Darmkanal Weingeist, und aus den Harnorganen, Kohlensäure. Die Urinblase besitzt im gefüllten Zustande die Form einer Champagnerbouteille, im entleerten ist sie ein kleiner Knopf; man beobachtet nach einiger Uebung, dafs sich in ihrem Innern eine Gasblase bildet, die sich bis ins 10fache vergröfsert; durch eine Art von schraubenförmiger Drehung, welche das Thier durch ringförmig um die äufseren Körpertheile gehende Muskeln nach Willkühr hervorbringen kann, wird die Entleerung der Blase bewirkt. Ich halte es für aufserordentlich wahrscheinlich, dafs hierbei dasselbe statt findet, wie wenn die galvanische Elektricität durch einen Metalldrath geleitet wird; man weifs,

Digitized by Google

dafs nach der Meinung des berühmtesten Physikers in diesem Fall Magnetismus erzeugt wird, welcher ebenfalls anstatt den graden Weg zu gehen, woran ihn nichts hindert, dennoch, diefs ist ein Naturgesetz, den Weg einer Spirale verfolgt. Ich führe diefs nur als einen Beleg an, dafs bei der Gährung, wie Döbereiner und Schweigger gezeigt haben, Magnetismus und Elektricität gleichzeitig im Spiele sind. Die Erfahrung beweist hier die Richtigkeit ihrer, nicht durch so mächtige Mikroscope unterstützte, Beobachtungen.

Ohne auf diese Hypothesen weiter einzugehen, sieht man also aus dem Anus dieser Thiere unaufhörlich eine specifisch leichtere Flüssigkeit in die Höhe steigen und aus ihren enorm grofsen Genitalien spritzt in sehr kurzen Zwischenräumen ein Strom von Kohlensäure.

Wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so hört die Gährung auf, dadurch, dafs diese Thiere in der hohen Temperatur getödtet werden. Setzt man schweflige Säure, ein Uebermafs von Weingeist, eine Mineralsäure oder Holzessig hinzu, so sterben sie ebenfalls und die Gährung wird dadurch unterbrochen. Ist die Quantität des Wassers zu gering, d. h. die des Zuckers zu grofs, so tritt bekanntlich die Gährung nicht ein. Diefs rührt daher, weil diese kleinen Wesen in der dicken Flüssigkeit ihren Platz nicht oder nur mit grofser Anstrengung wechseln können, sie sterben an Unverdaulichkeit in Folge des Mangels an Bewegung. Um nur eine Idee der Vergleichung der Verdauungskraft dieser Thiere zu geben, lege ich die Angabe von Thenard zu Grunde, wonach 3 Th. Bierhefe (im trocknen Zustande) eine Zersetzung von 200 Th. Zucker in Weingeist und Kohlensäure zu bewirken vermögen. Die Excremente dieser Thiere, welche in 18 Stunden entleert werden, wiegen also nahe 66mal so viel, als wie die Thiere selbst.

Merkwürdig ist der Einflufs des ätherischen Senföls auf diese Thiere; setzt man einige Senfkörner der gährenden Flüs-

Digitized by Google

sigkeit zu, so sieht man augenblicklich ihre Lebhaftigkeit geringer werden, nach einigen Augenblicken sind sie wie leblos, aber nach einigen Stunden, namentlich bei Luftzutritt, erholen sie sich wieder, die Gährung beginnt mit ihrer früheren Lebhaftigkeit. Diese Wirkung ist der des Anisöls sehr ähnlich, von dessen Geruch die Flöhe bekanntlich Ohnmachten bekommen, die bis zur Verdunstung des Oels anhalten.

Ich habe bemerkt, das das Solanin brechenerregend auf diese Infusorien wirkt; setzt man einer in voller Gährung sich befindenden Zuckerauflösung Solanin zu, so sieht man die Thiere sich vertikal zusammenziehen und aus ihrem Saugrüssel strömt eine Flüssigkeit heraus, welche ohnstreitig das Fuselöl der Kartoffeln ist, denn es läfst sich darin nachweisen. Das Fuselöl des Getreide- und Weinbranntweins scheint aus der Hautoberfläche durch eine Art Schwitzprozefs abgesondert zu werden. Es bleibt nun jetzt noch eine wichtige Frage zu lösen, was nemlich diese Thiere von diesem mit nichts vergleichbaren Heifshunger nach Zucker haben, was sie eigentlich für ihren Körper assimiliren. Auch diefs ist im Klaren. Die früher erwähnten feinen Fäden von Eiweifs sind es, welche den Stickstoffgehalt dieser Thiere liefern, sie werden aufgenommen und assimilirt neben einer Portion Zucker.

Das merkwürdigste ist nun die chemische Zusammensezzung dieser Thiere. Ich habe 0,4375 Grm. (der Zahl nach 50,000 Millionen) der Analyse auf gewöhnlichem Wege mit Kupferoxyd unterworfen, es hat sich in übereinstimmenden Versuchen ergeben, dafs sie die 4 Elemente in einem solchen Verhältnifs enthalten, als beständen sie aus Eiweifs (nach der Analyse von Mulder), Aether und Kohlensäure.

Daraus erklärt sich denn auch nicht allein ihr ganzer Verdauungsprozefs, sondern auch der bis jetzt so dunkle Umstand, was denn eigentlich aus der Hefe nach der Gährung wird.

Digitized by Google

Sobald nemlich die Thiere keinen Zucker mehr vorfinden, so fressen sie sich gegenseitig selbst auf, was durch eine eigne Manipulation geschieht; alles wird verdaut bis auf die Eier, welche unverändert durch den Darmkanal hindurchgehen; man hat zuletzt wieder gährungsfähige Hefe, nämlich den Saamen der Thiere, der übrig bleibt. Die letzten Cadaver der Thiere zerlegen sich in Ammoniak und Spuren von Essigsäure. Dem Gewicht nach beträgt dieser Saamen zu Ende der Gährung etwas weniger wie am Anfang, was sich von selbst versteht.

Die Zahlenresultate, so wie die Abbildung der Gestalt der Thiere, folgt in einer ausführlicheren Abhandlung.

Ueber die Verhältnisse an thierischer und erdiger Materie in den verschiedenen Knochen des menschlichen Körpers;

von *G. O. Rees*, M. D. in London.

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Mein Hauptzweck bei den nachstehenden Untersuchungen war die Auffindung der Ursache der bedeutenden Abweichung in den Resultaten der Chemiker, die sich mit der Bestimmung der Verhältnisse an thierischer und erdiger Materie in den menschlichen Knochen beschäftigt haben. Ich war geneigt zu glauben, dafs die Knochen, je nach ihrer Lage oder ihrem Gebrauch im Organismus, eine verschiedene chemische Beschaffenheit hätten und dafs hieraus die verschiedenen Resultate abzuleiten wären. Die Versuche von Thilenius*) mach-

*) Lehrb. der medic. Chemie von C. Fromherz (erste Lieferung.)

Digitized by Google

ten diefs sehr wahrscheinlich: dieser Chemiker erhitzte nämlich die untersuchten Knochen bis zur Austreibung aller Kohlensäure und verglich die Resultate von 4 verschiedenen Knochen. Er beobachtete eine beträchtliche Differenz, die indefs einem gröfseren Verlust von Kohlensäure *) bei einem Knochen als bei einem anderen, eben so gut zugeschrieben werden kann, als einem gröfseren Verlust an thierischer Materie. Seine Versuche können also nicht als entscheidend betrachtet werden, da bis jetzt noch nicht dargethan wurde, dafs alle Knochen dasselbe relative Verhältnifs von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk enthalten. Dr. John Davy zeigte, dafs die Kopfknochen bei Erwachsenen mehr erdige Materie enthalten, als die des Rumpfes. Nach meinen eigenen Beobachtungen unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Abweichungen in den Resultaten drei verschiedenen Ursachen zugeschrieben werden müssen, nämlich:

1. Der Anwendung verschiedener Knochen zur Analyse; denn fast jeder Knochen enthält ein eigenthümliches Verhältnifs von erdiger und thierischer Materie.

2. Der verschiedenen Zubereitung der untersuchten Knochen, die dann mehr oder weniger Fett enthielten, welches bei der Analyse für thierische Materie berechnet wurde, während es doch blos eine Infiltration in die Struktur der Knochen ist.

3. Dem Verlust verschiedener Quantitäten von Kohlensäure während der Verkohlung.

Die nachstehenden Versuche waren mit Knochen von einem und demselben erwachsenen Individuum angestellt; sie waren auf gleiche Weise zubereitet, vollkommen trocken und frei von Fett, Haut und Knorpel. Nach der Verkohlung jeder Probe gebrauchte ich die Vorsicht, den Rückstand mit kohlen-

*) Aus dem kohlensauren Kalke.

Digitized by Google

saurem Ammoniak zu befeuchten und dann gelinde zu erhitzen. Die Resultate waren folgende:

	Erdige Materie		Thierische Mat.
Femur	62,49	—	37,51
Tibia	60,01	—	39,99
Fibula	60,02	—	39,98
Humerus	63,02	—	36,98
Ulna	60,50	—	39,50
Radius	60,51	—	39,49
Schläfeknochen*)	63,50	—	36,50
Rückgrat**)	57,42	—	42,58
Rippe	57,49	—	42,51
Schlüsselbein	57,52	—	42,48
Ilium	58,79	—	41,22
Schulterblatt (Scapula)	54,51	—	45,49
Brustbein (Sternum)	56,00	—	44,00
Knochen der grofsen Zehe	56,53	—	43,47.

Aus diesen Analysen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die langen Knochen der Extremitäten enthalten mehr erdige Materie als die des Rumpfes.

2. Die Knochen der oberen Extremitäten enthalten etwas mehr erdige Materie, als die entsprechenden Knochen der unteren Extremitäten, also das Schulterbein (Humerus) mehr als das Hüftbein (Femur) und der Ellbogen (Radius) und Ulna mehr als die Tibia und Fibula: Dieser Unterschied beträgt indefs nur $\frac{1}{2}$ procent.

3. Das Schulterbein enthält mehr erdige Materie als der Ellbogen und Ulna; und das Hüftbein mehr als die Tibia und Fibula.

4. Die Tibia und Fibula enthalten so nahe wie möglich

*) Der harte, schuppige Antheil.

**) Die feste, äufsere Rinde.

Digitized by Google

dieselben Verhältnisse von thierischer und erdiger Materie, ebenso der Radius und Ulna.

5. Der Rückgrat, die Rippen und das Schlüsselbein sind hinsichtlich ihres Gehalts an erdiger Materie fast identisch; das Ilium enthält etwas mehr, das Schulterblatt und Brustbein etwas weniger Erden; jedoch enthält letzteres mehr als ersteres.

6. Die Kopfknochen haben, nach J. Davy, einen beträchtlich gröfseren Gehalt an erdigen Substanzen, als die des Rumpfes; das Schulterbein und andere lange Knochen sind aber nahe eben so reich an Erden.

7. Die Knochen der grofsen Zehe haben eine, denen des Rumpfes wahrscheinlich entsprechende Constitution.

Da von einigen angenommen wurde, dafs die zelligen Knochen und lockere Structur ein gröfseres Verhältnifs an thierischer Materie enthielten, so analysirte ich die lockere Structur des Hüftbeinkopfes und die aus dem Innern einer Rippe, um sie mit den dichteren Theilen der Knochen zu vergleichen. Die Resultate sind:

	Erdige Materie		Thierische Mat.
Lockere Structur d. Hüftbeinkopfes	68,81	—	39,19
Lockere Structur aus einer Rippe .	53,12	—	46,88
Dichte Structur derselben Rippe .	57,77	—	42,23.

Hiernach scheint es, dafs die lockere Structur (wenigstens in den Rippen) wirklich weniger erdige Materien enthält, als die festen Antheile der Knochen; der Unterschied ist indefs nicht beträchtlich. *)

Nachdem dargethan war, dafs die Knochen der Erwachsenen in ihrem Gehalt an thierischer und erdiger Materie abweichen, so war es von Interesse zu bestimmen ob sich dasselbe auch in dem Skelett des Foetus nachweisen lasse.

*) Nach Berzelius ist die lockere Structur eben so reich an erdiger Materie als die dichten Knochen.

Digitized by Google

Ich verschaffte mir die Knochen eines fast ausgewachsenen Foetus, und unterwarf sie, nach gehöriger Zubereitung, der Analyse; ich erhielt in 100 Theilen:

	Erdige Materie		Thierische Mat.
Hüftbein (femur)	57,51	—	42,49
Tibia	56,52	—	43,48
Fibula	56,00	—	44,00
Schulterbein (humerus)	58,08	—	41,92
Radius	56,50	—	43,50
Ulna	57,49	—	42,51
Schlüsselbein	56,75	—	43,25
Ilium	58,50	—	41,50
Schulterblatt (scapula)	56,60	—	43,40
Rippe	57,35	—	42,65
Wandbein (parietal bones) . . .	55,90	—	44,10.

Man ersieht hieraus, dafs mehrere Schlüsse, die ich in Betreff der Zusammensetzung der Knochen der Erwachsenen aufgestellt habe, auch für die Knochen des Foetus gültig sind.

Die grofse Differenz in der Constitution der Knochen von Erwachsenen und des Foetus besteht darin, dafs die langen Knochen und die Kopfknochen des Foetus nicht soviel erdige Materie enthalten, als die bei Erwachsenen. So enthält das Schulterbein des Foetus, das unter den langen Knochen am reichsten an erdiger Materie ist, 58,08 proc. Erden, während das Ilium desselben Individuums 58,5 proc. Erden enthält. Das als Typus der Schädelknochen untersuchte Wandbein, lieferte ein kleineres Verhältnifs an erdiger Materie, als irgend ein anderer Knochen. Nach den obigen Analysen enthalten die Knochen des Rumpfes beim Foetus dasselbe Verhältnifs an thierischer und erdiger Materie wie beim Erwachsenen; es mufs also die zwischen beiden beobachtete verschiedene Dichtheit eher einer verschiedenen mechanischen Anordnung als einer Differenz in dem Gehalt an thierischer und erdiger Materie gesucht werden. Es ist nicht

Digitized by Google

zu zweifeln, dafs der allgemeine Schlufs, dafs die Knochen des Foetus wenig erdige Materie enthalten, aus vergleichenden Versuchen abgeleitet worden ist, die mit den längeren Knochen der Extremitäten vorgenommen waren, wo ein solcher Mangel allerdings vorhanden ist. Zur Vergleichung füge ich hier noch den Prozentgehalt an erdiger Materie einiger Knochen des Foetus und der Erwachsenen bei:

	Foetus		Erwachsene
Rippe	57,35	—	57,49
Ilium	58,50	—	58,79
Schulterblatt	56,60	—	54,51
Schlüsselbein	56,75	—	57,52.

Die Knochen des Rumpfes im Skelett des Foetus enthalten hiernach ebensoviel erdige Materie, als die des Erwachsenen; wenigstens ist die Differenz zu klein, um von Einfluss zu seyn. Der Mangel an erdiger Materie in den Knochen der Extremitäten des Foetus erklärt sich einfach daraus, dafs ein gröfserer Gehalt an Erden, der zur Stärke der Knochen nothwendig erscheint, bei der Geburt nicht erforderlich ist, und defshalb erst in späteren Jahren auftritt.

Das Vorhandenseyn eines allgemeinen Gesetzes, das die proportionelle Ablagerung von erdiger Materie in den verschiedenen Knochen regulirt, liefert einen neuen Beweis von der Regelmäfsigkeit und Vollkommenheit der Anordnungen, welche die Natur in ihren Verrichtungen befolgt.

Ueber das Tabasheer;

von Prof. *Macaire.*

Man findet in den Knoten dicker Bambusröhre, in Amerika (Peru) und Ostindien eigenthümliche Concretionen,

Digitized by Google

die in Indien *Bans-Cochun*, Bambusauge oder Tabasheer genannt werden. Sie werden um einen hohen Preis verkauft, da man ihnen wichtige medicinische Eigenschaften zuschreibt.

Das Tabasheer bildet unregelmäfsige Bruchstücke von muschligem Bruch, mit oft glatter concaver, oder tief gestreifter convexer Oberfläche, was wahrscheinlich von der Lagerung der Fasern des Bambusknotens herrührt. Die Farbe ist bläulichweifs, milchartig wie Cacholong und einige andere Calcedone. Halbdurchsichtig; ritzt nur schwach Gyps, leicht ritzbar durch Kalkspath; geruch- und geschmacklos; haftet stark an der Zunge; die mit der Zunge berührten Theile werden weifs und undurchsichtig. Spec. Gew., wenn die Luft durch Wasser ausgetrieben ist, = 1,920; nach dem Rothglühen = 2,080.

Auf dem Wasser schwimmt es im Anfang, dann entwickelt sich viel Luft, unter einer Art von Brausen, wobei es zu Boden sinkt. Beim Erwärmen des Wassers entwickelt sich noch mehr Luft.

Beim Erhitzen verliert es seine Halbdurchsichtigkeit und läfst viel Wasser fahren, indem es weder brennt, noch sich schwärzt. Das Wasser scheint damit verbunden zu seyn, denn nachdem es ausgetrieben ist, verliert das Tabasheer sein opalinisches Ansehen, wird matt, undurchsichtig und weifs. Bringt man es in diesem Zustand in Wasser, so entwickelt sich keine Luft, es wird sogleich vollkommen durchsichtig und bleibt so, sólange es feucht ist. Es gleicht alsdann einem Stück Glas oder Bergkrystall; es zeigt aber keine doppelte Brechung. An der Luft verlieren die durchsichtigen Stücke nach und nach das Wasser, welches sie aufgenommen hatten, und werden wieder weifs und undurchsichtig. Dasselbe tritt sogleich ein, wenn sie erhitzt werden; sie nehmen aber im Wasser augenblicklich ihre Durchsichtigkeit wieder an. Wenn das Stück voluminös ist, und nicht lange

Digitized by Google

genug erhitzt wurde, so bleibt in dem Wasser ein undurchsichtiger, mit einem völlig durchsichtigen Ring umgebener Kern.

Das Tabasheer ist sehr brüchig, ohne Mühe zu einem feinen, weifsen, leichten Pulver zu zerreiben. Es löst sich, pulverisirt, in der Hitze leicht in Kali, Salzsäure und selbst in Wasser. Letztere Auflösung röthet deutlich Lackmuspapier; beim gelinden Verdampfen setzt sie eine gallertartige Substanz ab, die nach und nach zu einem weifsen und sauren Pulver eintrocknet.

Die Analyse ergab, dafs das Tabasheer aus fast reinem Kieselerdehydrat, vielleicht etwas Kali enthaltend, besteht, was mit den Analysen der anderen Chemiker, welche diese Substanz untersucht haben, übereinstimmt, mit Ausnahme von Fourcroy und Vauquelin, welche in Tabasheer aus Peru 30 p. c. Kali fanden.

(Bibl. univers. Juin 1838. S. 405.)

Dritte Abtheilung.

Miscellen.

Amalgamirung von Zinkplatten zu Faraday'schen Säulen.

Da Manche Schwierigkeiten finden, die Oberfläche der zum Behufe der Construktion galvanischer Säulen anzuwendenden Zinkplatten mit Quecksilber zu überziehen, so ist es vielleicht nicht ohne Nutzen, die folgende Methode, welche wahrscheinlich von vielen schon angewendet wird*), mitzutheilen.

*) Das von Masson vorgeschlagene Verfahren ist Bd. XVIII. S. 102 der Annalen mitgetheilt.

Digitized by Google

In einer flachen Schale von der Gröfse der Zinkplatte, deren Oberfläche amalgamirt werden soll, gieſst man eine oder zwei Linien hoch Quecksilber, so daſs der Boden derselben damit bedeckt ist; auf dieses Quecksilber gieſst man ferner 3 bis 4 Linien hoch gewöhnliche käufliche concentrirte Salzsäure, und taucht nun die Zinkplatte so hinein, daſs ihre Oberfläche mit dem Quecksilber in Berührung kommt; es bedarf nur des Contacts beider, um den gewünschten Erfolg augenblicklich hervorzubringen; wenn man nach 2—3 Sekunden die Platte wendet und herauszieht, so ist sie vollkommen amalgamirt.

J. L.

Schwefelsäurebildung durch Verdichtung der Dämpfe warmer Schwefelquellen.

Die Schwefelthermen zu Aix in Savoyen bieten folgende auffallende Erscheinung dar: In der feuchten Atmosphäre der Badekabinette, worin Douchebäder genommen werden, bildet sich ein ätzender, die Wände und alle damit in Berührung kommende Körper nach und nach zerstörender Dampf, der nach Bonjean's Untersuchung freie Schwefelsäure in nicht unbeträchtlicher Menge enthält. Die mittlere Temperatur der Quellen ist 35°; sie entwickeln an gasförmigen Bestandtheilen nur freies Schwefelwasserstoffgas, welches also in der feuchten heiſsen Luft sich, ohne Absatz von Schwefel und ohne Bildung von schwefliger Säure, in Wasser und in Schwefelsäure verwandelte.

(Journ. de pharm. Juillet 1838 p. 355.)

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIX. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Beschreibung und Darstellungsweise einiger bei der Analyse des Chelidonium majus neu aufgefundenen Stoffe;

von Dr. *Probst*, Apothekengeneralvisitator u. Privatdocent an der Universität Heidelberg.

(Mit Vorzeigung der Stoffe vorgetragen bei der Naturforscher-Versammlung in Freiburg.)

Seit geraumer Zeit vermuthet man zwischen Chinin und Cinchonin u. s. w. eine nahe Beziehung in ihrer chemischen Constitution; aus den neueren Untersuchungen über organische Salzbasen scheint sogar hervorzugehen, dafs die Basen gewisser Pflanzengattungen in ihrer Constitution eine generische Verschiedenheit haben möchten von denen anderer, während sie unter sich in sehr naher Beziehung stehen. Es ist aber bis jetzt nicht geglückt, solche Stoffe in einander überzuführen, während man bei den Säuren hierin weiter kam. Aehnlich, wie wir bei den unorganischen Basen finden, dafs sie besonders die den Verbindungen gemeinsamen Charakter gebenden Bestandtheile derselben sind, dafs von ihnen haupt-

Digitized by Google

sächlich die Verbindungen auch in Bezug auf medicinische Wirkung gruppirt werden, so ist dieses auch bei den organischen Basen der Fall, und es scheint der hierher gehörigen Gewächse Wirksamkeit hauptsächlich durch diese specialisirt und generalisirt zu seyn. Wir werden nach dem, was bekannt ist, versucht, im Allgemeinen anzunehmen, dafs die Säuren mehr das Gemeingut, die Basen mehr das Specialgut der Pflanzenwelt sind. Bedenkt man, dafs die verschiedenartigst organisirten Pflanzen dieselben Säuren erzeugen, dafs aber das Vorkommen derselben Basen bis jetzt nur bei Organen-Aehnlichkeit tragenden (natürlich verwandten) Gewächsen beobachtet worden ist, so wird man leicht versucht, sich vorzustellen, dafs im Allgemeinen die Bildungsverhältnisse der Basen speciellere, von der Individualorganisation abhängigere, die der Säuren allgemeinere, einfachere, und eben defshalb die unsern, — den Organismen gegenüber — Methoden armen Laboratorien zugänglicheren sind. Vergleicht man die 100jährige Erfahrung über die Wirkung ähnlicher Pflanzen mit den zwar freilich höchst mangelhaften chemischen Untersuchungen derselben, sehen wir, dafs man umsonst sich müht, das Alkaloid dieser Species aus jener verwandten auszuscheiden, obwohl Aehnlichkeit in der Wirkung beider nicht zu verkennen ist, so liegt der Gedanke nahe, dafs unter den erwähnten Bestandtheilen ähnlicher Pflanzen vielleicht eine Uebereinstimmung in der chemischen Constitution herrscht, die sich der zwischen den verschiedenen Eisenverbindungen, Antimonverbindungen etc. ähnlich verhält; mit andern Worten, dafs: ähnliche Organe (Apparate) auf ähnliche Weise functionirend, wenn auch, wie zu vermuthen, nicht gleiche, doch ähnliche Producte erzeugen, dafs *besonders* positive? Radicale als Familientype auftreten möchten, die von der Gattung, species, bald so, bald anders verbunden werden. Ist dem in der That so, so mufs eine vergleichende

Digitized by Google

Analyse der ähnlichen Pflanzen und Elementaranalyse der gefundenen Stoffe, wenn auch durch die Unvollkommenheit der Ausbildungsstufe ein schwieriger, doch directer Weg seyn, um zur Kenntnifs der Constitutionsweise organischer Körper in der Art zu gelangen, dafs man zugleich directe Schlüsse für Physiologie und Medicin ziehen kann. Diese Betrachtungen waren es neben der Meinung, dafs man die qualitative Pflanzenanalyse zu wenig bebaut, und diese denn doch es werden mufs, welche die auf andern Wegen erhaltenen Resultate der Elementaranalyse und der Umwandlungsversuche für die physiologische Chemie fruchtbar macht, — die in mir den Wunsch anregten, eine vergleichende Analyse der *Papaveraceen* zu versuchen, und sodann auf die nächstverwandten überzugehen. Dankend mufs ich hierbei der gütigen Unterstützung unseres Herrn Garten-Inspectors Metzger erwähnen, der mir auch die seltenen in hinreichender Menge anbauen läfst. Herr Dr. Winkler hat meinem Wunsche entsprochen, einen Theil der *Papaveraceen* zu übernehmen, und ist eben mit *Papaver Rhoeas* beschäftigt; während ich *Glaucium*arten vorhabe. Obgleich die Analyse des *Chelidoniums*, so wie sie vor mir liegt, vielleicht zu den vollständigsten gezählt werden dürfte, so ist mir doch noch Vieles zuzufügen wünschbar; ich werde defshalb die Analysen selbst noch zurückhalten bis ich mehrere geben kann, da auch solche Arbeiten erst durch Vergleichung der Methoden und Resultate mehr Interesse erhalten.

Die Stoffe, deren ich erwähne, sind:

1) Eine eigenthümliche *Säure*, *Chelidonsäure*, *Schöllsäure*.
2) Eine mit Säuren *neutrale Salze* bildende *Basis*; wegen der intensivrothen Farbe der Salze *Chelerythrin* genannt.
3) Eine *Basis*, die nur sauer reagirende Salze bildet, und aus schwachen Säuren, wie Essigsäure, ohne Gehalt an Säure krystallisirt; *Chelidonin*.

Digitized by Google

4) Ein indifferenter krystallisirbarer, gelber *Bitterstoff*, wegen seiner gelben Farbe *Chelidoxanthin* genannt.

Chelidonsäure.

Diese Säure ist in dem Kraute und in der Wurzel der Pflanze enthalten, in gröfserer Menge aber in dem Kraute; sie findet sich durch alle Vegetationsperioden.

Beschreibung. Farblos leicht, aber in kleinen Krystallen krystallisirbar; von stark saurem Geschmack, ohne Geruch, die Krystalle scheinen zu verwittern; wird durch Erhitzen, ohne zu sublimiren zersetzt, Kohle lassend. 1 Theil bei 100° C. getrockneter Säure erfordert 166 Theile Wasser von 8° C. zur Lösung, und 709 Theile Alkohol von 75° Richter und 22° C. Sie löst sich in circa 26 Theilen Wasser vom Siedpunkt der Lösung; die Lösung erstarrt beim Abkühlen breiartig, indem sich eine Menge feiner kurznadlicher Krystalle ausscheidet. Ihre Lösung in kaltem Wasser wird von Kalkwasser in der Kälte nicht getrübt, es entsteht aber beim Erhitzen ein bleibender flockiger Niederschlag, wenn Kalküberschufs vorhanden ist, *nicht bei neutraler Beschaffenheit.* Bleisalze geben in der Lösung der Säure sogleich weifse Niederschläge, fügt man der Lösung der Säure etwas Salpetersäure bei, und setzt salpetersaures Bleioxyd zu, so erfolgt der Niederschlag sogleich in feinen Nädelchen, die der bewegten Flüssigkeit Seidenglanz ertheilen; dieser Niederschlag setzt sich sehr schnell, er ist in verdünnter Salpetersäure fast unlöslich, löst sich aber in concentrirterer, besonders beim Erwärmen, auf. Diese Reaction ist eine der bezeichnendsten. Salpeters. Quecksilberoxydul und Oxyd verursachen ebenfalls weifse Niederschläge, ebenso salpetersaures Silberoxyd, Sublimatlösung nicht.

Darstellung. Kraut oder Wurzel, frisch oder getrocknet, werden warm mit sodahaltigem Wasser ausgezogen, der er-

Digitized by Google

kaltete klare Auszug — oder auch der ausgepreſste vom Eiweis geschiedene Krautsaft — wird mit Salpetersäure stark übersäuert, so dafs im ersten Falle sämmtliches Natron an Salpetersäure gebunden und noch ziemlich überschüssige Säure vorhanden ist, alsdann salpetersaures Bleioxyd zugefügt, so lange noch schnell sich setzender Niederschlag entsteht. Der gelblichgraue Niederschlag wird abgewaschen, fein zerrieben und mehrmals mit Wasser, dem $\frac{1}{30}$ Scheidewasser beigemischt ist, angerührt und kalt in Berührung gelassen, der mehr und mehr entfärbte Niederschlag wird nun durch Schwefelnatrium zerlegt, sammt Schwefelblei mit Thierkohle aufgekocht, während man zur Zersetzung des überschüssigen Schwefelnatriums Säure zufügt, die neutrale Lösung wird sodann abfiltrirt, und möglichst eingedampft, zur concentrirten Lösung sodann verdünnte Schwefelsäure gesetzt, so lange noch Chelidonsäure sich aus der kalten Lösung ausscheidet. Diese wird durch feine Leinwand abgeschieden, die Flüssigkeit eingedunstet, wobei noch etwas Säure beim Erkalten sich ausscheidet. Der Rest kann aus dem schwefelsauren Natron durch Alkohol ausgezogen werden, was sich aber kaum der Mühe lohnt. Die erhaltene, so viel möglich ausgepresste Säure wird nun durch Lösen in siedendem Wasser noch weiter gereinigt, wobei man die erstarrte Lösung wieder am besten durch Leinwand von der Flüssigkeit befreit. Ist die so erhaltene Säure noch nicht rein, so zeigt sich beim Sättigen mit Natron und dessen Ueberschufs gelbe oder braune Farbe, die aber auf Säurezusatz sich bedeutend aufhellt. Man bindet sie dann am besten nochmals an Blei, digerirt wieder mit salpetersäurehaltigem Wasser und verfährt, wie vorhin.

Erklärung. Durch Anwendung des kohlens. Natrons vermeidet man Extraction des *Chelidonins* und *Chelerythrins*, entfernt auch andere Subtsanzen mehr, die später bei der Darstellung jener geniren. Durch Zufügen von überschüssiger

Digitized by Google

Salpetersäure und Anwendung des salpetersauren Bleisalzes vermeidet man Fällung von Aepfelsäure, Citronsäure (?), Weinsäure und Phosphorsäure. Wollte man zum geklärten Safte Bleizucker setzen, so fallen die erwähnten Säuren neben Kalk mit nieder, und aufserdem 3 andere, mit Metalloxyden schwerlösliche Verbindungen bildende, Substanzen, wovon 2 in Ammoniak mit brauner Farbe löslich, in Wasser aber die eine unlöslich, die andere schwerlöslich ist, und deshalb aus ihren Lösungen in Ammoniak durch Säuren flockig gefällt werden. Diese lösen sich in Aether und Weingeist auf, die 3te dieser Substanzen ist in Wasser löslich mit gelbbrauner Farbe, bildet ebenfalls mit Kalk unlösliche Verbindungen und zersetzt kohlensauren Kalk nicht. Diese 3te Substanz mischt sich immer auch dem Bleiniederschlage zum Theil bei, ihre Bleiverbindung wird aber durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure gelöst, während die Chelidonsäure-Verbindung noch bestehen bleibt. Durch Lösen der Chelidonsäure in Alkalien und Fällen mit Säuren wird diese nicht leicht entzogen, denn sie folgt der Chelidonsäure hartnäckig in den Niederschlägen. Ihre Ammoniakverbindung ist dunkel schwarzbraun, wefshalb ihre Beimischung der Chelidonsäure die Eigenschaft ertheilt, sich mit Alkalien braun zu färben. Thierkohle nimmt sie aus den Salzen nicht weg. Aus den salpetersauren Digestionsflüssigkeiten kann man sie erhalten, wenn man dieselben mit Kalkhydrat übersättigt und den gewaschenen gelben Niederschlag mit Schwefelsäurehaltigem Alkohol auszieht, wobei sie in Lösung geht. Das Zerlegen des Bleiniederschlags mit Schwefelwasserstoff führt zwar schneller zu reiner Säure, aber die körnige, schwere Beschaffenheit des Niederschlags verlangsamt die Zersetzung, und zur Lösung der Säure, und Auswaschen des Schwefelbleies ist viel Wasser nöthig. Ueberschufs von Bleisalz beim Fällen ist zu vermeiden, da das chelidonsaure Bleioxyd darin sich löst.

Digitized by Google

Chelidonsaures Kali. Durch Neutralisiren des kohlensauren Kalis mit Chelidonsäure. Es krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in kleinen, flockenartig vereinten Nädelchen heraus, ist sehr leicht löslich in Wasser.

Chelidonsaures Natron krystallisirt etwas leichter, als das Kalisalz, die säulchenförmigen Krystalle beschlagen sich an der Luft. Diese Verbindung besitzt in hohem Grade die Eigenschaft zu effloresciren, wenn die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, und bildet am Rande der Gefäfse äufserst niedliche Säulchengruppen. 1 Theil bei 100° getrocknetes Natronsalz erfordert 15,5 Theile Wasser von 15° C. zur Lösung, weit weniger heifses.

Chelidonsaures Ammoniak ist ebenfalls leichtlöslich, schwieriger krystallisirbar, als die vorhergehenden.

Chelidonsaurer Baryt fällt beim Vermischen obiger Salze mit einem löslichen Barytsalze als schwerlöslicher, körnig krystallinischer Niederschlag.

Chelidonsaurer Strontian. Durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Schöllsäure in der Hitze; krystallisirt beim Erkalten in zarten Nädelchen heraus, die getrocknet wollig verfilzt erscheinen, wie schwefelsaures Chinin. 1 Theil bei 100° getrocknetes Salz erfordert 224 Theile Wasser von 16° zur Lösung, weit weniger heifses.

Chelidonsaurer Kalk. Man löst kohlensauren Kalk heifs in Chelidonsäure bis zur Neutralisation. Krystallisirt, wie das Strontiansalz. Er ist etwas schwerlöslich in Wasser, leichter löslich in heifsem. Die heifse neutrale Lösung gibt auf Kalkwasserzusatz und Erhitzen einen starken Niederschlag. Der neutrale chelidonsaure Kalk löst sich auch in Weingeist, besonders wässerigem.

Chelidonsaure Magnesia. Durch Lösen von kohlensaurer Magnesia in heifser Lösung der Chelidonsäure bis zur Neutralisation. Krystallisirt beim Erkalten in garbenförmig ver-

Digitized by Google

einten Nadelgrüppchen. Das Salz verwittert an der Luft. 1 Theil bei 100° getrocknetes Salz erfordert 79 Theile Wasser von 16° C., weit weniger heifses.

Chelidonsaures Zinkoxyd. Durch Lösen von Zinkoxyd in Schöllsäure in der Hitze. Krystallisirt beim Erkalten der Lösung, die Lösung reagirt auch mit überschüssigem Zinkoxyd gekocht sauer, schmeckt süfslich schrumpfend. 1 Theil bei 100° C. getrocknetes Salz erfordert 146 Theile Wasser von 16° zur Lösung, weit weniger heifses.

Chelidonsaures Kupferoxyd. Krystallisirt beim Vermischen der heifsen Lösungen von Kupfervitriol und chelidonsaurem Alkali beim Erkalten, in ansehnlichen Säulchen beim langsamen Verdunsten der Lösungen beider Salze. Grasgrün, schwer löslich in Wasser.

Chelidonsaures Silberoxyd wird beim Vermischen des chelidonsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd als käsiger Niederschlag erhalten. Löst sich in Salpetersäure und Ammoniak leicht auf. Das Silbersalz wird bei 135° C. noch nicht zersetzt. In höherer Temperatur zersetzt es sich mit schwachem Verpuffen, was durch Befeuchten mit Salmiaklösung vermieden wird. 100 Theile Silbersalz, bei 100° getrocknet, gaben 43,5 Säure und 56,5 Silberoxyd, wornach das Mischungsgewicht 83,119 wäre. Ein Versuch mit Kalksalz gab nur 82,56.

Chelerythrin.

Ist Bestandtheil des gelben Milchsaftes des Pflanze, findet sich in gröfserer Menge in der Wurzel und den unreifen Früchten, als im Kraute.

Beschreibung. Das Chelerythrin wird aus seinen Verbindungen mit Säuren durch Alkalien als graulich weifser, käsiger Niederschlag gefällt. Dieser ist, in sehr gelinder Wärme getrocknet, zerreiblich, sein Staub erregt heftiges Niesen

Digitized by Google

und Schnupfen. Bei 65° C. erweicht es harzartig, ohne noch zersetzt zu werden. Aus der ätherischen Lösung bleibt es beim Verdunsten als terpentinartige Masse zurück, welche lang klebrig bleibt, nach und nach aber zur glänzenden zerreiblichen Masse erhärtet. Aus absolutem Alkohol erhält man es bei der freiwilligen Verdunstung in warzigen Krystallgrüppchen. Es ist unlöslich in Wasser, die Lösung in Alkohol hat einen brennend scharfen Geschmack, ist etwas gelb. Mit Säuren übergossen färbt sich das Chelerythrin prachtvoll oranienroth, und bildet mit vielen so gefärbte Lösungen, indem seine Salze sich durch diese Farbe auszeichnen und zum grofsen Theil in Wasser löslich sind. Die löslichen Salze haben den brennend scharfen Geschmack des Chelerythrins in noch höherem Grade und wirken schon in geringen Gaben wie die *narkotisch scharfen* Gifte. Auf Curcuma wirkt das reine Chelerythrin, wegen Unlöslichkeit? nicht.

Schwefelsaures Chelerythrin wird erhalten durch Lösen des Chelerythrins in verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand mit Aether abgewaschen, und sodann in Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man jedoch schwierig dasselbe krystallisirt erhält. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol und nicht in Aether. Ist luftbeständig, schmilzt beim Erhitzen wachsartig, ohne zersetzt zu werden.

Phosphorsaures Chelerythrin. Wird wie das schwefelsaure Salz erhalten, krystallisirt etwas leichter als jenes, ebenfalls luftbeständig, löst sich leicht in Wasser, wasserhaltigem Weingeiste, schwerer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige Lösung hält sich lange ohne Zersetzung.

Salzsaures Chelerythrin. Durch Lösung des Chelerythrins in wenig Salzsäure, Eindunsten und Verjagen der überschüssigen Säure durch Wärme, Abspülen durch Aether, Lösen in absolutem

Digitized by Google

Alkohol und freiwilliges Verdunsten krystallinisch darstellbar. Ebenfalls roth, löslich in Wasser, Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure einen rothen Niederschlag, der sich in reinem Wasser wieder löst, wenn die Säure zum Theil abgewaschen ist. Reagirt nicht auf Lacmus und Curcuma, wobei man sich aber durch die rothe Farbe der Verbindung nicht täuschen mufs.

Chelidonsaures Chelerythrin ist ebenfalls in Wasser und Weingeist löslich.

Essigsaures Chelerythrin ist in Wasser sehr leicht löslich und in Alkohol ebenfalls; löst sich nach dem Verdampfen zur Trockne wieder ganz in Wasser auf.

Gallustinktur fällt die Salzlösungen des Chelerythrins, der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Darstellung des Chelerythrins. Frische oder getrocknete Wurzel, oder der nach dem Ausziehen mit kohlensaurem Natron bei der Säurebereitung gebliebene Rückstand wird mit, mit Schwefelsäure angesäuertem, Wasser ausgezogen. Der Auszug wird mit Ammoniak gefällt, (kohlensaure Alkalien taugen nicht, weil der Niederschlag sich nicht setzt.) Der erhaltene braune Niederschlag wird ausgesüfst, durch Pressen möglichst von Wasser befreit, und in schwefelsäurehaltigem Alkohol noch feucht aufgenommen. Der alkoholische Auszug wird mit Wasser versetzt, der Alkohol bei gelinder Wärme abgezogen, die wässrige Lösung durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird ausgesüfst und zwischen Filtrirpapier möglichst schnell bei gelindester Temperatur getrocknet, zerrieben und nun mit Aether ausgezogen, worin sich hauptsächlich Chelerythrin zunächst löst. Nach dem Verflüchtigen des Aethers bleibt eine terpentinartige, klebrige Masse von grünlicher Farbe; diese wird mit möglichst wenig Salzsäure und Wasser gelöst, wobei harzartige Substanz ungelöst bleibt.

Digitized by Google

Die tiefrothe Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether ausgewaschen, der das salzsaure Chelerythrin ungelöst läfst. Dieses löst man in wenigstmöglich kaltem Wasser auf, wobei meistens salzsaures Chelidonin ungelöst bleibt, man dampft die Lösung wieder zur Trockne ab und löst wieder, solange noch salzsaures Chelidonin sich abscheidet. Die letzte Lösung wird verdampft und in absolutem Alkohol der Rückstand aufgenommen, die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei man die salzsaure Verbindung erhält; oder man schlägt die letzte wässrige Lösung mit Ammoniak nieder, süfst aus, trocknet, löst in Aether und erhält nach dem Verdunsten des Aethers das Chelerythrin. So lange die Lösungen des Chelerythrins in Säuren durch Ammoniak nicht so gefällt werden, dafs die Flüssigkeit wasserklar und farblos wird, ist es nicht rein. Ebenso kann man den Krautsaft benutzen, man erhält aber höchst wenig Chelerythrin.

Chelidonin.

Diese, bereits von Godefroy (Journ. d. Pharm. Dcbr. 1824, im Auszuge im Magazin für Pharmacie IX, 274) jedoch nicht im vollkommen reinen Zusande erkannte, von Leo Meier fälschlich widersprochene Substanz (Berl. Jahrb. für Pharm. 29ter Jahrg., 169) findet sich in Wurzeln, Kraut und den unreifen Saamenkapseln, am reichlichsten in der Wurzel.

Beschreibung. Farblos, geruchlos, wird leicht in farblosen, glasglänzenden, tafelartigen Krystallen erhalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, absolutem Alkohol und Aether; wird aus seinen wässrigen Salzlösungen durch Alkalien als voluminöser käsiger Niederschlag erhalten, der aber nach einiger Zeit unter Volumverminderung körnig krystallinisch wird; die Lösungen schmecken stark aber rein bitter; die Salze mit ungefärbten Säuren sind farblos, zum grofsen Theil löslich in Wasser, reagiren sauer; schwächere Säuren scheiden sich schon

Digitized by Google

bei gelinder Wärme ab. In der Wärme schmilzt es wachsartig ohne zersetzt zu werden; Thierkohle nimmt es aus seinen Salzlösungen weg.

Darstellung. Der bei Darstellung des Chelerythrins erhaltene, mit Aether digerirte Ammoniak-Niederschlag wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, und der Lösung das Doppelte concentrirter Salzsäure zugemischt. Nach einiger Zeit bildet sich ein körnig krystallinischer Niederschlag, der von der Flüssigkeit gesondert wird; dieser wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit ammoniakhaltigem Wasser zur Entziehung der Säure digerirt, nach Entfernung der ammoniakalischen Lösung in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, aufs Neue durch Salzsäure, wie oben, präcipitirt; der jetzt fast weifse Niederschlag wird mit Ammoniak aufs neue digerirt, in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, durch Ammoniak die Lösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen in starkem Weingeist heifs gelöst, wo nach dem Erkalten und Verdunsten Chelidonin in farblosen Täfelchen krystallisirt. Es erfordert indessen das Chelidonin viel Alkohol zur Lösung, wefshalb man besser auch in Essigsäure löst; beim Verdunsten der Essigsäure wird das Chelidonin in schönen ausgebildeten Krystallen erhalten. Durch Wiederlösen der Mutterlauge in Wasser und Verdunsten erhält man das Weitere, das Letzte fällt man durch Ammoniak, reinigt dieses durch Lösen in Alkohol und Krystallisiren.

Werden die Flüssigkeiten, aus denen man durch concentrirte Salzsäure das Chelidonin gefällt hat, mit Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und aufs Neue mit Ammoniak präcipitirt, so erhält man auch etwas Chelidonin. Auf ähnliche Weise erhält man das Chelidonin aus dem Ammoniak-Niederschlag im Krautsafte.

Digitized by Google

Mit dem Chelerythrin und Chelidonin fallen zugleich erdige Bestandtheile, etwas Chelidoxanthin, in Aether lösliche, in Alkalien unlösliche harzige Substanz, die braune in Ammoniak lösliche, durch Säuren daraus fällbare Substanz, und braune, in Wasser lösliche, mit Metalloxyden und Erden schwer lösliche Verbindungen erzeugende Substanz nieder. Im Niederschlage des Krautsaftes findet sich eine grofse Menge phosphorsauren Kalkes, phosphorsauren Talkerde-Ammoniak, und stets auch Chelidonsäure (an Kalk gebunden?). Wird der Niederschlag nicht rasch verwendet, so stöfst er bockartigen Geruch aus, indem er sich zersetzt. Er wird defshalb so schnell wie möglich noch feucht mit schwefelsäurehaltigem Weingeiste ausgezogen, wodurch die Erden ausgeschieden werden. Die mit Wasser versetzte vom Alkohol befreite Lösung, sondert etwas harzige Substanz ab, die durch Filtriren der erkalteten Flüssigkeit entfernt wird. Man schlägt nun durch Ammoniak nieder, gibt absichtlich überschüssiges Ammoniak zu, um braune in Ammoniak lösliche Substanz zu entziehen. Beim Behandeln dieses Niederschlags mit Aether löst sich vorzüglich Chelerythrin mit wenig Harz u. etwas Chelidonin, welche, wie angegeben, getrennt werden. Durch nachfolgendes Ausziehen des mit Aether behandelten, mit schwefelsäurehaltigem Wasser löst sich Chelidonin, und eine in Säuren mit brauner Farbe lösliche, durch Ammoniak fällbare Substanz. Das Chelidonin fällt durch überschüssige concentrirte Salzsäure, während die braune Substanz gelöst bleibt. Schlägt man nun die salzsaure Lösung mit Ammoniak nieder, so erhält man wenig braunen Niederschlag, aus dem getrocknet durch Ausziehen mit absolutem Alkohol noch Chelidonin in Verbindung mit in Ammoniak löslicher rothbrauner Säure ausgezogen wird. Was sich nicht in absolutem Alkohol löst, löst sich auch nicht mehr ganz in schwefelsäurehaltigem Wasser, es scheint also durchs Trocknen Zersetzung zu erfolgen und diese scheint besonders die Verbindung von Chelerythrin

Digitized by Google

mit der in Ammoniak löslichen braunen Säure zu betreffen, wenigstens ist mir öfter die Abscheidung solcher brauner, in absolutem Alkohol nicht mehr löslicher, Substanz bei der Behandlung des unreinen Chelerythrins auf eine Weise begegnet, die mir dessen Umwandlung in diese wahrscheinlich macht. Ich werde später darauf mein Augenmerk richten. Das Zurücktreten der Schärfe beim Erhitzen des Saftes scheint auf der Vereinigung des Chelerythrins mit einer dieser braunen Säuren zu beruhen; die sich dann wie die Lösungen des phosphorsauren Kalkes in Säure gegen Alkalien verhält, und in Alkohol sich wie harzige Materie auflöst. (Manche drastische Harze dürften auch als ähnliche Verbindungen erkannt werden!) Ich habe gefunden, dafs die Basen des Chelidoniums sich unter Umständen in solchen Verbindungen sogar in Ammoniak lösen. Daher kommt es auch, dafs man, nach dem Fällen des Krautsaftes mit Ammoniak, in der weiter durch Bleizucker und Bleiessig ausgefällten Flüssigkeit durch Eichenrinde-Decoct einen Niederschlag erhält, der durch Ausziehen mit Alkohol und Fällen mit alkoholischer Bleizuckerlösung auch etwas Chelidonin deutlich zu erkennen gibt.

Wenn man den mit Ammoniak im Krautsafte erhaltenen Niederschlag mit Alkohol auszieht, so löst sich neben dem Angeführten auch etwas chelidonsaurer Kalk, der sich durch Zersetzung mit alkalischer Bleizuckerlösung erkennen läfst. (Ich bin in diesem Niederschlage zuerst der Chelidonsäure begegnet); aufserdem löst sich auch Chelidoxanthin; dunstet man die Alkohollösung ab, und löst den Rückstand in Essigsäure, versetzt diese Lösung mit viel überschüssigem Bleiessig, sondert den Niederschlag und schlägt durch Schwefelwasserstoff das Blei nieder, so fällt das Chelidoxanthin mit dem Schwefelblei nieder, und läfst sich daraus ausziehen. Löst man den Ammoniakniederschlag in Säuren, so erhält man Kalk und Magnesia in die Lösung. Diese sind wohl Godefroy's Kry-

Digitized by Google

stallhäute zum gröfsten Theil, denn es ist unbegreiflich, wie er aus dem Kraute Kaffeelöffelvollweise Chelidonin erhielt; sein scharfes gefährliches Harz ist die besprochene Verbindung des Chelerythrins.

Verbindungen des Chelidonins.

Schwefelsaures Chelidonin. Durch Lösen des Chelidonins in verdünnter Schwefelsäure, Verdunsten, Wegnehmen der überschüssigen Säure durch Aether, Lösen in absolutem Alkohol und freiwilliges Verdunsten bewirkt man leicht Krystallisation. Die Masse trocknet aber bei etwas warmer Luft zur gummiartigen Substanz ein, die nach und nach indefs brüchig wird, (durch Krystallisation?) die trockne Verbindung ist luftbeständig, sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und absolutem Alkohol. Bis zu 50° — 60° C. erwärmt, schmilzt sie, ist dabei sehr klebrig, wird aber noch nicht zersetzt.

Phosphorsaures Chelidonin wird wie das schwefelsaure erhalten, ist leichter krystallisirbar, ebenfalls in Wasser, Weingeist und absolutem Alkohol löslich, schmilzt ebenfalls vor der Zersetzung.

Salpetersaures Chelidonin. Löst man Chelidonin in sehr verdünnter Salpetersäure, so erhält man beim Verdunsten leicht ansehnliche Krystalle. Concentrirtere Säure zersetzt das Chelidonin. Es ist dieses in Wasser schwerlöslich, wefshalb die Lösung der schwefelsauren und phosphorsauren Verbindung auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure krystallisirte Niederschläge geben.

Salzsaures Chelidonin. Man löst Chelidonin in möglichst wenig salzsaurem Wasser, verdampft zur Trockne, verjagt die überschüssige Säure durch Wärme, wascht mit Aether, löst in heifsem Wasser und läfst verdunsten, wo sich feine Krystalle in immer erneuten Salzkrüstchen ausscheiden; reagirt wie die andern Verbindungen mit Säuren sauer, schmeckt bitter, löst

Digitized by Google

sich in 325 Th. Wasser von 18° C. Ammoniak gibt in der Lösung einen weit bedeutenderen Niederschlag als salpetersaures Silberoxyd, die Sättigungscapacität des Chelidonins ist demnach gering.

Essigsaures Chelidonin. Durch Fällen des schwefelsauren Chelidonins mit essigsaurem Baryt. Löst man in Essigsäure und läfst verdunsten, so scheidet sich besonders bei Anwendung von etwas Wärme Chelidonin aus. Ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ein Theil trocknet zur gummigen Masse ein.

Die Salzlösungen geben durch Gallustinctur Niederschläge, Chelidonin wirkt nicht giftig, 6 Gr. der schwefelsauren Verbindung einem Kaninchen in Lösung gegeben, brachten keine bemerkenswerthe Symptome hervor.

$\frac{1}{3}$ Gran des schwefelsauren Chelerythrins aber bewirkten die Vergiftungssymptome, wie sie Orfila vom Extracte anführt, der Tod des Kaninchens erfolgte indessen erst nach 10 Stunden. Eine nähere Beschreibung der Wirkung wird Hr. Dr. Heermann liefern.

Chelidoxanthin.

Diese Substanz findet sich in Wurzel, Kraut und Blüthe der Pflanze. Ist der Farbstoff der Blüthe?

Eigenschaften. Wird nur schwierig in zu Krusten vereinten, gelben kurzen Nädelchen erhalten, meist als eine gelbe bröckliche Masse. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser (bedarf mehrere hundert Theile) leichter in heifsem, ist ebenfalls schwerlöslich in Alkohol, leichter löslich in sehr wasserhaltigem, und unlöslich in Aether. Aufserordentlich bitter. Die Lösungen sind intensiv gelb, ein Theil färbt über 1000 Theile Wasser noch gelb. Säuren und Alkalien wandeln die Farbe nicht um, das Chelidoxanthin zeigt sich gegen beide indifferent; concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit gelbbrauner Farbe auf, unter Entwickelung von Gasblasen. Diese Lösung

Digitized by Google

mit Wasser verdünnt, ist gelb, und bleibt klar, auf Zusatz von Ammoniak dunkelt sich die Farbe, und es entsteht wenig Niederschlag, concentrirte Kalilösung wirkt in der Kälte gar nicht darauf. Die wässrige Lösung wird von Gallustinktur gefällt. — Gehört bestimmt zu den wirksamen Bestandtheilen des Chelidoniums.

Darstellung. Man zieht die zur Bereitung der Basen mit Schwefelsäure ausgezogene Wurzel wiederholt mit heissem Wasser aus, so lange sich dieses stark gelb färbt, versetzt die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung, so lange Niederschlag entsteht, entfernt diesen, und setzt viel überschüssige Bleizuckerlösung zu. Das Blei wird sodann durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelblei wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die Waschwasser nicht mehr viel sauer reagiren und bittren Geschmack und gelbe Farbe annehmen. Es wird sodann das Schwefelblei so lange mit Wasser ausgekocht, als dieses sich noch stark gelb färbt. Diese gelben Flüssigkeiten werden alsdann zur Trockne verdampft, der Rückstand, welcher kalt bröcklich ist, wird fein zerrieben und mit Ammoniak digerirt. Der darin unlösliche Rückstand wird mit Aether ausgezogen, der aber nur wenig aufnimmt, und die so behandelte Masse mit absolutem Alkohol erschöpft, welcher ein braunes, nicht in absolutem, aber in gewöhnlichem Alkohol lösliches Pulver hinterläfst. Die absoluten alkoholischen Lösungen werden verdunstet, nochmal kalt mit verdünnter Schwefelsäure, dann Ammoniak, und später mit Aether ausgewaschen, und so das Chelidoxanthin rein als gelbe zerreibliche Masse erhalten, die durch Lösen in heifsem Wasser und langsames Verdunsten (jedoch schwierig) in Krystallen erhalten wird.

Aus dem aufgekochten Krautsafte wird es erhalten, indem man denselben mit Bleiessig (oder wohlfeiler Bleizucker) ausfällt, diesen im Ueberschufs zufügt, und nun wie vorhin

Digitized by Google

verfährt; im Ammoniakniederschlag ist ebenfalls, wie oben erwähnt, etwas Chelidoxanthin enthalten. Das Chelidoxanthin wird aus der Wurzel durch kochendes (nur wenig durch kaltes) Wasser besonders zuletzt ausgezogen, mit Schwefelblei fällt es nieder, die Waschwasser laufen anfangs farblos von diesem ab, sobald aber die Säure ausgewaschen ist, wird es wieder von Wasser gelöst, besser durch heifses Wasser oder Alkohol. Ammoniak, Schwefelsäure und Aether entziehen fremde Substanzen, absoluter Alkohol löst es auf und läfst noch etwas fremde Substanz zurück. — Ich habe mehrere Wege versucht, eine bessere Darstellungsweise zu finden, was mir aber bis jetzt nicht glückte. Es erfordert die Wurzel und das Kraut sehr vielfältige Extraction bis sie vom Chelidoxanthin erschöpft sind, Alkohol wirkt etwas, doch nicht viel löslicher, als heifses Wasser, wefshalb man bei der Extractbereitung am besten die vom Saft abgepreſsten Kraut- oder Wurzelrückstände, nachdem sie dann mit Alkohol einmal ausgezogen sind, noch mit heifsem Wasser erschöpft, diese letzten wässrigen Auszüge lassen sich bei ziemlich raschem Feuer verdampfen, ohne dafs das Chelidoxanthin zersetzt wird.

Leo Meier führt an, dafs das destillirte Wasser des Krautes nicht scharf sey, wie es Godefroy behauptete, was ich bestätigt fand; sein sogenannter narkotischer Stoff aber ist ein Extract, das wenigstens noch aus 8 Substanzen besteht, der narkotische Geruch rührt von Zersetzung her. 40 Pfund Kraut mit Kalk destillirt, gaben keine flüssige narkotische Substanz, das Destillat enthält viel Ammoniak. Kraut mit doppelt schwefelsaurem Kali destillirt, gab ein Destillat, das durch Essigsäure sauer reagirte, ebenfalls nicht scharf, oder narkotisch; weder der Saft, noch das Extract, noch ein Destillat erregt Pupillenerweiterung.

Hr. Apotheker Dr. Walz dahier, der mir bei der Untersuchung des Chelidoniums assistirte, beschäftigt sich eben mit

Digitized by Google

der Darstellung gröfserer Mengen der beschriebenen Stoffe, und wird die Methoden bei seiner Gewandheit wohl so verbessern, dafs er dieselben wohlfeiler, als es jetzt noch möglich ist, abgeben kann. Die Ausbeute an Chelerythrin und Chelidoxanthin ist sehr klein, sie beträgt vom Pfund trockner Wurzel nur einige Grane!

In *Glaucium luteum*, dessen Untersuchungs-Ergebnisse ich, sobald ich zu Ende bin, geben werde, fand ich bis jetzt eine Salzbasis, deren Salze sich durch Schärfe (bei weifser Farbe) auszeichnen, und eine grofse Menge Fumarsäure.

Chelidonin;

von *G. L. W. Reuling*, Apotheker in Umstadt bei Darmstadt.

Längere Zeit mit Darstellung verschiedener Pflanzenbasen beschäftigt, fand ich mich veranlafst, auch das *Schöllkraut, Chelidonium majus*, auf eine Base zu untersuchen, und es gelang mir auch wirklich, auf folgende Weise das „*Chelidonin*" daraus darzustellen.

Drei Pfund gröblich gepulverte Radix chelidonii wurden mit gewöhnlichem Alkohol stark angefeuchtet, in einen Verdrängungsapparat gebracht und nach zwölfstündigem Stehen mit Alkohol extrahirt. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser vermischt, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtrirt, bei gelinder Wärme bis auf vier Pfund abgedampft und ein Pfund schwefelsaures Natron darin aufgelöst. Nach völligem Erkalten der Flüssigkeit wurde eine concentrirte Lösung von zehn Unzen kohlensaurem Kali zugesetzt; der entstandene

Digitized by Google

Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, so stark als möglich ausgepreſst und nun so lange mit Weingeist von 90 pCt. Alkoholgehalt, warm behandelt, als dieser noch gefärbt erschien.

Die vereinigten, spirituösen Tinkturen wurden mit thierischer Kohle behandelt, filtrirt, der Alkohol unter Hinzufügung einer geringen Menge Wassers, beinahe vollständig abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit bis auf 24 Unzen vorsichtig abgedampft, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt, filtrirt, acht Unzen Glaubersalz darin aufgelöst und nach dem Erkalten mit einer concentrirten Lösung von vier Unzen kohlensaurem Kali vermischt. Der erzeugte Niederschlag wurde stark ausgepreſst, bei gelinder Wärme vollständig getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben, mit thierischer Kohle vermengt und hieraus das Chelidonin mit Schwefeläther ausgezogen.

Der ätherischen, gelblich gefärbten Flüssigkeit wurden nun 24 Unzen Wasser zugesetzt, der Aether im Wasserbade vollständig abdestillirt, die zurückgebliebene Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure angesäuert und bis zur Auflösung des Chelidonins erwärmt, worauf es wieder mit concentrirtem Salmiakgeist gefällt, und durch sorgfältiges Auswaschen mit destillirtem Wasser, von anhängendem Ammoniak gereinigt wurde.

Um das im Abwaschwasser befindliche Chelidonin zu gewinnen, wurde dasselbe bis auf fünf Unzen abgedampft und in der erkalteten Flüssigkeit zwei Unzen kohlensaures Kali aufgelöst, wodurch das Chelidonin ausgeschieden und alsdann auf die vorhin erwähnte Weise gereinigt wurde.

Auch läfst es sich auf die Weise darstellen, dafs man das zur Syrupdicke abgedampfte spirituöse Schöllkrautextract mit Aetzkalilauge vermischt, wiederholt mit Aether behandelt, und den nach Verdunstung des Aethers gebliebenen Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser auflöst, worauf es mit koh-

Digitized by Google

lensaurem Kali gefällt und durch Binden an Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak, weiter gereinigt wird.

Die Eigenschaften des Chelidonins sind folgende:

Das durch Niederschlagung erhaltene, stellt ein nicht krystallinisches weifses Pulver dar. Es ist geruchlos, von bitterem, dem Chinin ähnlichen, aber hinten nach kratzend scharfen Geschmack, jedoch bei weitem nicht so scharf, als das unreine Chelidonin, welches seine Schärfe einer besonderen Substanz zu verdanken scheint.*)

Es ist, mit Wasser destillirt, flüchtig. An der Luft über der Weingeistflamme erhitzt, schmilzt es zu einer gelben, harzartigen Masse; bei weiterem Erhitzen brennt es mit gelber Flamme, und läfst eine poröse, glänzende Kohle zurück. Bei Ausschlufs der Luft erhitzt, entwickeln sich widerlich riechende, ammoniakalische Dämpfe.

Es ist ziemlich schwerlöslich in Wasser, leichter in Aether, und sehr leicht in Weingeist und ätherischen Oelen; auch in fetten Oelen ist es löslich. Die durch längeres Erwärmen erhaltene, concentrirte wässrige Lösung, trübt sich beim Erkalten, ohne Chelidonin fallen zu lassen. Aus der concentrirten, spirituösen Lösung, krystallisirt es allmählig in Rhomboedern.

Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkel orangengelber, Schwefelsäure mit karmoisinrother, zuletzt ins Schwarze übergehender Farbe.

Weder Salzsäure noch Chlor zersetzte es. Wird es in der geringsten Menge bis zum Kochen erhitzter Salzsäure aufgelöst, dann fällt während dem Erkalten der gröfste Theil als salzsaures Chelidonin nieder, während der aufgelöst gebliebene Theil durch Kali oder Ammoniak unverändert gefällt und mittelst Aether ausgezogen werden kann.

---

*) Ich glaube, dafs diese scharfe Substanz die narkotische Wirkung des Schöllkrauts bedingt, und werde dieselbe isolirt darzustellen suchen.

Digitized by Google

Verdünnte, starke Säuren, färben es orangengelb. Diese Färbung findet auch bei sehr starker Säureverdünnung statt und ist sehr characteristisch.

Durch wässerige fixe Alkalien wird es nicht zersetzt.

Gerbestoff erzeugt in der wässerigen Lösung einen weissen, Goldchlorid einen schmutzig gelben und Jodtinctur einen kermesbraunen Niederschlag. Platinlösung, (?) neutrales essigsaures Blei und Eisenoxydsalze geben keine Niederschläge.

Die concentrirte spirituöse Lösung reagirt auf geröthetes Lakmuspapier alkalisch. Es bildet mit der Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und wahrscheinlich mit den meisten Säuren, krystallisirbare, gelb gefärbte und bitter schmeckende Salze.

Bei freiwilliger, sehr langsamer Verdunstung der spirituösen Lösung, erhält man sie am schönsten, entweder in sternförmig zusammengehäuften Nadeln oder Prismen krystallisirt. Wird die concentrirte Lösung des Chelidonins in absolutem Alkohol, mit einer Säure, z. B. mit Schwefelsäure neutralisirt und so lange erwärmt, bis der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst ist, dann bilden sich während dem Erkalten, schön orangengelb gefärbte, mikroscopische Krystalle von schwefelsaurem Chelidonin.

Die Chelidoninsalze sind leicht löslich in Wasser, schwieriger in absolutem Alkohol, und unlöslich in wasserfreiem Aether. Gegen Gerbestoff und die übrigen Reagentien verhalten sie sich wie die reine Base.

Die geringe Menge Chelidonin, welche mir nach Beendigung vorstehender Versuche zu Gebot stand, gestattete nicht, physiologische Versuche damit anzustellen; indessen habe ich mich im Laufe meiner Arbeit überzeugt, dafs es wenig oder gar keine narkotische Wirkung besitzt. Ich habe etwa fünf

Digitized by Google

Gran schwefelsaures Chelidonin auf einmal eingenommen, ohne durch etwas mehr, als durch den sehr bitteren, krazzend scharfen Geschmack, welcher hauptsächlich den Salzen des Chelidonins zukommt, belästigt worden zu seyn.

Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Harze;

von *H. Hefs.*

Betulin.

Diese Substanz wurde, wie bekannt, in der Birkenrinde entdeckt. Vor nicht langer Zeit gab Hünefeld*) zu ihrer Darstellung eine Methode an; um sie aber rein zu erhalten, mufs man auf folgende Weise verfahren. — Die gut getrocknete, in kleine Stücke zerschnittene äufsere Rinde der Birke erschöpft man zuerst mit kochendem Wasser, trocknet sie und zieht dann das Betulin mit kochendem Alkohol aus. Beim Erkalten setzt die filtrirte Flüssigkeit Betulin ab, welches man auf einem Filter sammelt, prefst und vollständig trocknen läfst. Es hat dann das Ansehen einer weifsen, pulverigen Masse; man löst sie in Aether auf und krystallisirt mehreremal um.

Das Betulin bildet keine regelmäfsigen Krystalle, sondern warzenförmige Massen; unter dem Mikroscope erscheint es völlig homogen und wie gummiartig. Sein Schmelzpunkt liegt nahe bei 200° C.; im geschmolzenen Zustande ist es vollkommen farblos und durchsichtig und stöfst den eigenthümlichen Geruch der erhitzten Birkenrinde aus. Das Betulin läfst sich sublimiren; diefs mufs aber in einem Luftstrom ge-

*) Journ. für prakt. Chemie Bd. VII. S. 54.

Digitized by Google

schehen, damit es nicht durch die zu lange andauernde Hitze theilweise zersetzt wird.

Das sublimirte Betulin wurde aus Aether krystallisirt und dann geschmolzen, um es von einer Spur Feuchtigkeit zu befreien. Es ist übrigens, selbst im pulverförmigen Zustande, nur wenig hygroscopisch.

0,254 lieferten 0,75 Kohlensäure = 0,207381 C. und
0,251 Wasser = 0,02788 H.

Zur genaueren Bestimmung des Wasserstoffs wurde die Analyse mit einer gröfseren Probe von Betulin wiederholt, welches nur durch wiederholtes Auflösen in Aether gereinigt war.

0,586 lieferten 1,723 Kohlensäure = 0,47642 C. und
0,58 Wasser = 0,064445 H.

Diese Analysen geben:

	I.		II.		Atome		berechnet
Kohlenstoff	81,64	—	81,30	—	40	—	81,11
Wasserstoff	10,97	—	10,99	—	66	—	10,92
Sauerstoff	7,39	—	7,71	—	3	—	7,97
	100,00		100,00				100,00.

Das Atomgewicht des Betulins wäre hiernach 3769,225. Das Betulin verbindet sich weder mit Alkalien noch mit Säuren; es besitzt die Eigenschaften der Unterharze; man mufs es defshalb mit diesen Substanzen vergleichen. Das Elemiharz gehört hierher; nach H. Rose hat es die Formel . . . . . $C_{20} H_{32} O$.

Nimmt man das Atom doppelt so hoch an, als H. Rose, so hat man . $C_{40} H_{64} O_2$.

Das Betulin ist . . . . . $C_{40} H_{66} O_3$.

Beide Formeln lassen sich nur in Uebereinstimmung bringen, wenn man für das Betulin annimmt . . . . $C_{40} H_{64} O_2 + H_2 O$.

Digitized by Google

Wie kann aber eine Substanz, welche sich weder mit Alkalien noch mit Säuren verbindet, bei der zu ihrer Sublimation erforderlichen Temperatur ein Atom Wasser zurückhalten? Ohne zu behaupten, dafs diefs unmöglich sey, wird man mir wenigstens zugeben, dafs es wenig wahrscheinlich ist. Gegenwärtig, wo wir weit genug vorgeschritten sind, um über diese oder jene rationelle Formel zu entscheiden, dürfen wir nichts annehmen, ohne eine gewissenhafte Untersuchung. Diefs nöthigt mich, die Resultate von H. Rose nochmals anzuführen, welcher für das Elemiharz erhalten hat:*)

Kohlenstoff .	83,25	— 82,85	— 82,29
Wasserstoff .	11,34	— 11,24	— 11,11
Sauerstoff .	5,41	— 5,91	— 6,60
	100,00	— 100,00	— 100,00.

Die Formel stimmt vollkommen mit den beiden ersten Analysen. Die dritte gibt indessen weniger Wasserstoff aber auch weniger Kohlenstoff. Die Zahl des Kohlenstoffs nimmt in der That zugleich mit der des Wasserstoffs ab, was ich für ein sicheres Zeichen einer unvollkommenen Verbrennung halte; diefs bestimmte mich die Analyse zu wiederholen.

Die Reindarstellung des zur Analyse verwendeten Harzes, so wie seine Eigenschaften, wurden von Hrn. Rose so gut beschrieben, dafs es unnöthig ist, darauf zurückzukommen.

0,456 gaben **1,396** Kohlensäure und **0,471** Wasser.

Hiernach erhält man:

Kohlenstoff	84,64
Wasserstoff	11,47
Sauerstoff	4,89
	100,00.

Dieser Versuch befestigte meine Zweifel über die angeführten Resultate; ich konnte ihn aber noch nicht für ganz

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIII. S. 193.

Digitized by Google

genau betrachten, da die Harze im Allgemeinen schwer zu verbrennen sind.

Es wurden sehr schöne Krystalle von einer besonderen Bereitung, und durch wiederholte Krystallisationen erhalten, sehr sorgfältig analysirt.

I. 0,309 gaben 0,954 Kohlensäure und 0,322 Wasser.
II. 0,3755 — 1,149 — — 0,388 —

Diefs gibt:

	I.		II.		Atome		berechnet
Kohlenstoff . . .	85,36	—	85,06	—	40	—	85,66
Wasserstoff . . .	11,51	—	11,54	—	66	—	11,53
Sauerstoff . . .	3,13	—	3,40	—	1	—	2,81
	100,00	—	100,00				100,00.

In dem Radikal sind also 66 Atome Wasserstoff enthalten; es reicht hin, die nach der Formel $C_{40}\ H_{64}\ O$ berechneten Zahlen

Kohlenstoff	85,96
Wasserstoff	11,22
Sauerstoff	2,82
	100,00

hier anzuführen, um zu beweisen, dafs wirklich die Zahl 66 und nicht 64, die in diesem Harze enthaltene Quantität Wasserstoff ausdrückt. Man ersieht hieraus, wie wichtig die genaue Bestimmung des Wasserstoffs ist.

Laurent fand vor Kurzem für die Zusammensetzung des Animeharzes die Zahlen:*)

Kohlenstoff	84,6
Wasserstoff	11,5
Sauerstoff	3,9
	100,0.

Die Interpretation von Laurent ist: „Die Formel läfst sich durch $C_{40}\ H_{64} + H_2O$ ausdrücken, d. h. durch ein

*) Annal. de Chimie et de Physique T. LXVI. p. 315.

Digitized by Google

Hydrat des Grundradikals, dessen abgeleitete Verbindungen das Elemi- und Euphorbium-Harz sind.

Es ist klar, dafs Laurent von der Existenz einer Formel präoccupirt war, von der wir gesehen haben, dafs sie unrichtig ist; auch hatte er keinen Grund in den Unterharzen die Gegenwart von Wasser anzunehmen.

Es sind also nicht allein die physikalischen Eigenschaften, sondern auch die chemische Zusammensetzung, welche uns den Beweis aufdrängen, dafs das Elemi- und Anime-Harz ein und dasselbe krystallisirbare Unterharz enthalten. Es wird fast zur Gewifsheit, dafs das von Bonastre in der Wurzel des Theerbaums (de l'arbre à brai) entdeckte Harz, dessen Analyse wir Hrn. Dumas*) verdanken, auch mit unserer Substanz identisch ist. Bei Vergleichung der Zahlen

		berechnet		Dumas
40 At.	Kohlenstoff . . .	85,66	—	85,3
66 —	Wasserstoff . . .	11,33	—	11,7
1 —	Sauerstoff . . .	3,00	—	3,0
		100,00	—	100,0

wird es sehr wahrscheinlich, dafs sich diese Substanz in vielen natürlichen Harzen, in welchen es die Basis bildet, wieder findet. Es scheint geeignet zu seyn, sie durch einen eigenthümlichen Namen zu unterscheiden.

Hr. Rose hat für die Zusammensetzung einiger Resinate die Formel $R\,O + (C_{40}\,H_{64}\,O_4)$ gegeben. Es fragte sich damals, ob es nicht Quadri-Resinate seyen, da H. Trommsdorff für die Zusammensetzung des durch die Sylvinsäure gebildeten Resinats die Formel $R\,O + C_{40}\,H_{64}\,O_4$ gefunden hatte; diese Analyse wurde durch Liebig bestätigt.**)

Berzelius nahm, bei Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der des chlorwasserstoffsauren Terpentinöls an,

*) Annal. d. Pharm. Bd. XV. S. 160.
**) Annal. d. Pharm. Bd. XIII. S. 169 u. 174.

Digitized by Google

dafs es ein Bi-Resinat sey, wodurch sich das Atom der Sylvinsäure auf $C_{20} H_{30} O_3$ reducirte.*) Wir finden aber bei der eben mitgetheilten Analyse der Unterharze 40 Atome Kohlenstoff auf ein und auf drei Atome Sauerstoff, so dafs es unmöglich ist, diese Zahl zu theilen, ohne auf sehr wenig wahrscheinliche Annahmen zu stofsen. Es scheint mir demnach gewifs zu seyn, dafs das Atom der sauren Harze das ist, wie es die directen Versuche geben, d. h. sie enthalten alle, wie die Unterharze, 40 Atome Kohlenstoff. Mulder gibt für die Zusammensetzung des Antiar-Harzes die Formel $C_{16} H_{24} O$. Es ist klar, dafs sich in diesen Zahlen der Kohlenstoff zum Wasserstoff verhält wie 40 : 60; man hätte dann $C_{40} H_{60} O_{2\frac{1}{2}}$. Dieses Harz besitzt nach Mulder saure Eigenschaften; er fand, dafs es, in seiner Verbindung mit Bleioxyd dreimal mehr Sauerstoff enthält, als das Oxyd. Mulder stellte 3 Analysen an; aber nur die erste gibt uns die Menge des gebildeten Wassers und der Kohlensäure; bei der zweiten Analyse verlor er die Kohlensäure und in der dritten erhielt er nur die Kohlensäure und kein Wasser; ich schlofs daraus, dafs das Resultat nicht gegen jeden Einwurf gesichert ist. Wir dürfen hoffen, dafs diese Anomalie unter der Hand dieses geschickten Chemikers verschwinden wird.

Von sauren Harzen verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Fritzsche eine Probe von Copaivaharz und von Sylvinsäure.

Das krystallisirte Copaivaharz gab mir, von 0,4345 Substanz 1,243 Kohlensäure und 0,3915 Wasser. Diefs giebt, verglichen mit der Analyse von H. Rose:

		Rose		berechnet
Kohlenstoff . . .	79,12	— 79,26	— 40	— 79,53
Wasserstoff . . .	10,01	— 10,15	— 62	— 10,06
Sauerstoff . . .	10,87	— 10,59	— 4	— 10,41
	100,00	— 100,00		100,00.

*) Berzelius Jahresbericht Bd. XVI. S. 256.

Digitized by Google

Die Ansicht folgender Tabelle beweist, dafs diese Analysen nicht anders ausgedrückt werden können:

C_{40}	= 79,27	C_{40}	= 79,53	C_{40}	= 79,81
H_{64}	= 10,35	H_{62}	= 10,06	H_{60}	= 9,77
O_4	= 10,38	O_4	= 10,41	O_4	= 10,42
	100,00		100,00		100,00.

Nach diesem Resultat verschwindet also die vorgebliche Isomerie der Sylvinsäure mit dem Copaivaharze.

Das von mir als *Sylvinsäure* analysirte krystallisirbare Harz gab von 0,22 Substanz 0,574 Kohlensäure und 0,175 Wasser. Hieraus erhält man:

		Atome	berechnet
Kohlenstoff	72,14	— 40	— 72,24
Wasserstoff	8,74	— 60	— 8,84
Sauerstoff	19,12	— 8	— 19,92
	100,00		100,00.

Da ich das Resultat dieser Analyse für vollkommen sicher halte, so scheint es mir gewifs zu seyn, dafs es ein Harz gibt, mit demselben Radikal, wie das in der Sylvinsäure, welches aber doppelt so viel Sauerstoff enthält. Ich nenne dieses saure Harz *Oxysylvinsäure* und bemerke dabei, dafs ein saureres Harz, als die Sylvinsäure, schon vermuthet wurde. *)

Wir können demnach die Zusammensetzung der analysirten Harze durch folgende Formeln ausdrücken:

Elemi- und Anime-Harz . .	$C_{40}\ H_{66}\ O$
Betulinharz	$C_{40}\ H_{66}\ O_3$
Copaivaharz	$C_{40}\ H_{62}\ O_4$
Sylvinsäure	$C_{40}\ H_{60}\ O_4$
Oxysylvinsäure	$C_{40}\ H_{60}\ O_8$

Aus diesen Formeln läfst sich schliefsen: 1) dafs sich die Harze wesentlich durch ihren Wasserstoffgehalt unterscheiden; 2) dafs die Harze uns mehrere Beispiele liefern von einem und demselben organischen Radikal, das mit verschiedenen Sauerstoffquantitäten verbunden ist.

*) Berzelius Lehrbuch 1838, Bd. VII. S. 32.

Digitized by Google

Ueber die Veränderungen, welche die Weinsäure und Paraweinsäure durch die Wärme erleiden;

von *Edmund Fremy.**)

Die Chemiker, welche in der letzten Zeit mit so vieler Sorgfalt die Wirkung der Wärme auf die organischen Säuren studirten, haben sich vorzugsweise mit den verschiedenen, daraus hervorgehenden Zersetzungsprodukten beschäftigt; ich habe gedacht, dafs es vielleicht nicht ohne Interesse seyn möchte, die Veränderungen zu untersuchen, welche die Säuren erleiden, ehe die Brenzsäuren daraus entstehen.

Die Wein-, Trauben- und Citronsäure, welche ich aus diesem Gesichtspunkte schon untersucht habe, zeigten mir sehr bemerkenswerthe Erscheinungen, und ich bin geneigt zu glauben, dafs andere Säuren unter denselben Umständen Reactionen derselben Art geben werden.

Ich werde für diefsmal nur die Veränderungen der Weinsäure und Paraweinsäure studiren und später die Resultate bekannt machen, welche ich mit der Citronsäure erhalten habe, die, wie bekannt, in ihren Verbindungen Eigenthümlichkeiten darbietet, die bis jetzt unerklärlich sind. Braconnot beobachtete zuerst, dafs die Weinsäure, bis zu einer mäfsigen Temperatur erhitzt, eine eigenthümliche Veränderung erlitt, wodurch sie ihre characteristischen Eigenschaften verlor, und dafs die so veränderte Säure nach einer gewissen Zeit ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder erlangen konnte.

Die Versuche, von denen ich zu reden habe, sind unternommen worden, um diese Veränderung zu studiren und kennen zu lernen, unter welchen Bedingungen und Einflüssen sie eintritt.

*) Eine vorläufige Anzeige dieser, jetzt erst ausführlich erschienenen Arbeit, befindet sich Bd. XIX. S. 107 der Annalen. D. R.

Digitized by Google

Bevor ich in das Detail der verschiedenen Erscheinungen, welche ich beobachtet habe, eingehe, wird es nöthig seyn, mit wenigen Worten hier der Haupt-Resultate zu erwähnen, zu denen ich gelangt bin. Die Reactionen, von denen ich zu sprechen habe, sind dergestalt abhängig von einander, dafs es unmöglich seyn würde, die erste zu verstehen, wenn ich nicht zugleich sagte, wie die Uebrigen entstehen.

Bis jetzt haben die Chemiker allgemein angenommen, dafs die Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure ausgedrückt werden müsse durch $C_4 H_4 O_5 + H_2O$ und die eines neutralen weinsauren Salzes durch $C_4 H_4 O_5 + MO$, ($MO = 1$ At. der Base). Die Erfahrungen, welche ich über die Weinsäure gemacht habe, lassen sich, wie ich glaube, leichter erklären, wenn man die krystallisirte Weinsäure ausdrückt durch $C_8 H_8 O_{10} + 2 H_2O$ und ein neutrales weinsaures Salz durch $C_8 H_8 O_{10} + 2 MO$.

Ich weifs, dafs diese Art, sich die Weinsäure vorzustellen, übereinstimmt mit den neuesten Versuchen *) der Herren Liebig und Dumas, welche die Ansichten über die Constitution der organischen Säuren erschüttert haben. Ich werde mich defshalb in dieser Abhandlung begnügen, die von mir beobachteten Thatsachen anzuführen, welche ich so viel als möglich zu controliren gesucht habe; mich dagegen jeder theoretischen Erklärung enthalten.

Wenn man die Weinsäure unter Beobachtung gewisser Cautelen, die ich in der Folge anzeigen will, erhitzt, so verliert sie zuerst den 4ten Theil des zu ihrer Zusammensetzung gehörigen Wassers, welches sie im krystallisirten Zustande enthält und man bekommt eine neue Säure, welche durch die folgende Formel ausgedrückt werden mufs: $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2} H_2O$. Diese Säure unterscheidet sich von der Weinsäure

*) Annal. der Pharm. Bd. XXVI. S. 131. u. 154.

Digitized by Google

in allen ihren Eigenschaften und verbindet sich mit $1\frac{1}{2}$ At. Base, um neutrale Salze zu bilden: ich habe sie *Tartralsäure* genannt.

Wenn man diese weiter erhitzt, verliert sie noch mehr Wasser und verwandelt sich in eine Säure, deren Formel ist $C_8 H_8 O_{10} + H_2 O$. Die neutralen Salze dieser Säure enthalten nur 1 At. Base; ich habe ihr den Namen *Tartrelsäure* gegeben.

Wenn man endlich die Tartrelsäure noch weiter erhitzt, verliert sie alles Wasser und verwandelt sich in $C_8 H_8 O_{10}$ d. i. wasserfreie Weinsäure.

Man kann die Tartralsäure ansehen als gebildet aus Weinsäure und Tartrelsäure.

Nach Feststellung dieser Thatsachen gehe ich nun zur Beschreibung der Eigenschaften der ersten, nemlich der Tartralsäure, über.

Tartralsäure. Als ich anfing die successiven Veränderungen der Weinsäure zu studiren, war es zuerst nöthig zu bestimmen, bei welcher Temperatur sie entstanden; ich habe mich überzeugt, dafs sie im Allgemeinen alle bei derselben Temperatur, nur nach verschiedenen Zeiten auftreten, d. h., dafs man die Temperatur von ungefähr 200°, welche nöthig ist, um die Weinsäure zu schmelzen, constant erhalten mufs, um bei der Verlängerung derselben die erwähnten Veränderungen erscheinen zu sehen. Ich arbeite im Allgemeinen nur mit einigen Grammen Weinsäure; es ist von Wichtigkeit, keine zu grofse Menge von Säure zu nehmen, weil sonst die Operation zu lange währen würde, die Modificationen nicht so bestimmt unterschieden seyn und die Produkte sich sehr merklich verändern würden. Man kann in einer gläsernen Retorte oder besser in einer porzellanenen Schale, welche man in ein Oelbad setzt, arbeiten; die Anwendung einer Schale erleichtert die Veränderung der

Digitized by Google

Oberflächen während der Operation. Nachdem die Weinsäure zu schmelzen angefangen hat, verliert sie eine ziemlich beträchtliche Menge Wassers, welches manchmal, besonders wenn die Operation etwas zu rasch geleitet wird, von sauren Dämpfen begleitet ist. Wenn man einhält, ehe die Masse gefärbt ist, kann man leicht beweisen, dafs sich die Weinsäure verändert hat, sie ist zerfliefslich geworden und bietet ganz veränderte chemische Eigenschaften dar.

Es lag mir daran, mich zu überzeugen, dafs die so behandelte Säure nur durch den Wassergehalt von der Weinsäure abweiche. Ich führe aber diese Analyse nur an, weil sie dazu gedient hat, mir auf die Spur der Veränderungen der Weinsäure zu helfen; denn es ist klar, dafs die Substanz, welche ich analysirte, nicht absolut rein seyn konnte, sie sollte mir aber wenigstens anzeigen, welchen Körper die Weinsäure durch die Hitze verloren hatte.

0,249 Substanz lieferten 0,088 Wasser u. 0,307 Kohlensäure.

		gefunden		berechnet
Entsprechend 8 At.	Kohlenstoff . . .	34,09	—	33,75
11 —	Wasserstoff . . .	3,92	—	3,65
11½ —	Sauerstoff	61,99	—	62,60
		100,00	—	100,00.

Man ersieht aus dieser Analyse, dafs die Weinsäure, welche ich durch $C_8 H_8 O_{10} + 2 H_2O$ ausgedrückt habe, ein halbes Aequivalent Wasser verloren und sich in $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2} H_2O$ verwandelt hat.

Ich hatte mich versichert, dafs die analysirte Säure beinahe rein war und nur Spuren von Tartrelsäure enthielt.

Uebrigens bot diese Analyse einige Schwierigkeiten dar, die besondere Vorsichtsmafsregeln erforderten: die auf directem Wege erhaltene Tartralsäure ist, wie ich erwähnt habe, äufserst zerfliefslich; es würde unmöglich gewesen seyn, sie zu wägen, noch mehr aber, sie in dem Mörser zur Analyse zu pulvern, ohne dafs sie unmittelbar wieder Feuchtigkeit anzog.

Digitized by Google

Ich wickelte defshalb zuerst die zur Analyse nöthige Menge von Tartralsäure in ein zuvor tarirtes Stückchen Bleifolie gut ein, worauf ich ihr Gewicht bei Ausschlufs der atmosphärischen Feuchtigkeit genau bestimmen konnte. Dieses kleine Päckchen brachte ich alsdann in die Verbrennungsröhre; beim Erhitzen schmolz das Blei, die geschmolzene Säure verbreitete sich über das Kupferoxyd und die Analyse ging regelmäfsig von statten.

Die eben angeführte Analyse hatte mir schon gezeigt, dafs die Tartralsäure um eine gewisse Menge Wasser von der Weinsäure verschieden sey; die Gesammtheit ihrer Eigenschaften mufste es mir mit Bestimmtheit beweisen; es war aber nothwendig, um ihre Reactionen kennen zu lernen, ein Mittel ihrer Reinigung aufzufinden, d. h. sie von der Weinsäure zu befreien, welche sie zurückhalten konnte.

Die Weinsäure bildet bekanntlich mit Kalk, Baryt und Strontian in Wasser ziemlich unlösliche Salze, während die Verbindungen der Tartralsäure mit diesen Basen, nach meinen Beobachtungen in Wasser löslich sind. Wenn man also die durch die Wirkung der Hitze auf die Weinsäure entstandene Masse, welche aus einem Gemenge von Weinsäure und Tartralsäure besteht, mit kohlensaurem Baryt behandelt, erhält man unlöslichen weinsauren und löslichen tartralsauren Baryt und hierauf durch Zersetzung des Letztern mittelst Schwefelsäure mit der gehörigen Vorsicht, eine Auflösung von reiner Tartralsäure.

Man könnte eben sowohl den löslichen tartralsauren Kalk durch Oxalsäure zersetzen; aber in diesem Falle löst sich der oxalsaure Kalk in geringer Menge in der Tartralsäure auf, und schlägt sich daraus nur sehr langsam, durch Umschütteln, nieder.

Die so bereitete Tartralsäure hat folgende Eigenschaften: ihre wässrige Lösung ist entschieden sauer, weniger jedoch

Digitized by Google

als die der Weinsäure; im festen Zustande ist sie zerfliefslich und krystallisirt nicht; sie ist löslich in Alkohol; bildet mit Kali, Natron und Ammoniak, in Wasser sehr lösliche Salze; der tartralsaure Kalk, Baryt und Strontian sind ebenfalls in Wasser löslich und im Allgemeinen können alle ihre Salze durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt werden.

Auf directem Wege erhalten, kann sie unendlich lange aufbewahrt werden, wenn sie nicht in Wasser gelöst ist; sobald man sie aber mit dieser Flüssigkeit in Berührung bringt, währt es nicht lange bis sie sich damit verbindet und in Weinsäure umwandelt. Diese Umänderung ist durch die blofse Ansicht der Formeln klar. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht sie, um vollständig zu seyn, eine ziemlich lange Zeit, sie verläuft aber schneller, wenn man die Flüssigkeit zum Kochen bringt.

Um die Zusammensetzung der Säure in den Salzen zu finden, habe ich ein Bleisalz analysirt, dessen Bereitung Vorsichtsmafsregeln nöthig machen, die ich sogleich anzeigen will.

I. 0,385 Salz = 0,175 organischer Materie, gaben 0,050 Wasser und 0,233 Kohlensäure.

II. 0,610 Salz = 0,289 organischer Materie, gaben 0,079 Wasser und 0,384 Kohlensäure.

Daraus geht folgende Zusammensetzung hervor:

	gefunden		berechnet		
	I.	II.		I.	II.
				Bleioxyd	
8 At. Kohlenstoff	36,81	36,73	— 36,81		
8 — Wasserstoff	3,17	3,03	— 3,03	— 54,55	52,61
10 — Sauerstoff	60,02	60,24	— 60,18		
	100,00	100,00	100,02.		

Man sieht daraus, dafs die Tartralsäure in ihren Salzen genau dieselbe Zusammensetzung, wie die Weinsäure hat. Der Hauptunterschied zwischen beiden Säuren ist der, dafs die Weinsäure 2 At. Basis, die Tartralsäure nur $1\frac{1}{2}$ Atome auf-

Digitized by Google

nimmt, um neutrale Salze zu bilden. Die Sättigungscapacitäten des tartralsauren Kalkes und Baryts werden diefs deutlicher zeigen.

Tartralsaurer Kalk. I. 0,475 gaben 0,266 schwefelsauren Kalk = 0,110 Kalk und 0,365 Säure, was in 100 Th. 23,1 Kalk entspricht.

II. 0,219 des Kalksalzes gaben 0,121 schwefelsauren Kalk = 0,050 Kalk und 0,169 Säure, entsprechend in 100 Th. 22,8 Kalk.

III. 0,2620 Kalksalz gaben 0,0598 Kalk und 0,2022 Säure; Kalk in 100 Th. 22,8.

Wenn man die Zusammensetzung des tartralsauren Kalks ausdrückt durch ein Atom Tartralsäure $C_8 H_8 O_{10}$, $1\frac{1}{2}$ At. Kalk und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, so gibt die Berechnung für 100 Th. 22,6 Kalk.

Tartralsaurer Baryt. 0,361 Barytsalz gaben 0,240 schwefelsauren Baryt = 0,157 Baryt und 0,204 Säure. Diefs entspricht für 100 Th. 43,5 Baryt.

Die Berechnung ergibt 43,9 pCt. Baryt, wenn man die Zusammensetzung des tartralsauren Baryts durch 1 At. Tartralsäure, $1\frac{1}{2}$ At. Baryt und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser ausdrückt.

Man wird wahrscheinlich erstaunt seyn, dafs ich hier nicht die Sättigungscapacitäten anderer tartralsaurer Salze, wie des Kali's, Natrons, des Blei's und Silbers anführe; ich habe aber viel Zeit auf die Versuche verwendet, diese Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten, ohne dahin gelangen zu können. Man wird sogar sogleich einsehen, dafs die Reinigung dieser Salze ganz unmöglich ist, und dafs die Mittel, welche man dazu anwenden könnte, sie gerade verändern würden.

Aus den angeführten Sättigungscapacitäten hat man ersehen, dafs ein tartralsaures Salz allgemein ausgedrückt werden mufs durch die Formel $C_8 H_8 O_{10} + 1\frac{1}{2} MO$. Die Kalk- und Barytsalze enthalten aufserdem noch $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, wel-

Digitized by Google

ches aber nicht als zur Zusammensetzung gehörig betrachtet werden darf; denn es ist bekannt, dafs im Allgemeinen die Salze von Kalk und Baryt mit organischen Säuren alles Wasser zurückhalten, mit welchem die Säure im isolirten Zustande verbunden ist. Uebrigens zeigt die angeführte Analyse des Bleisalzes vollkommen, dafs dieses Wasser durch gewisse Basen ausgeschieden werden kann.

Bei Vergleichung der Zusammensetzung eines tartralsauren Salzes mit einem weinsauren, ist die Art der Veränderung leicht begreiflich, welche die tartralsauren Salze im Wasser erleiden können; ich will als Beispiel den löslichen tartralsauren Kalk nehmen.

Die wässrige Lösung, welche anfänglich vollkommen klar und neutral ist, wird bald trübe und setzt nach einigen Stunden körnige Krystalle von weinsaurem Kalke ab, indem sie sehr sauer wird. Man kann diese Zersetzung durch folgende Formel darstellen:

4 At. tartrals. Kalk $= C_{32} H_{32} O_{40} + 6 CaO + 6 H_2O$ geben
3 — weins. Kalk $= C_{24} H_{24} O_{30} + 6 CaO + 6 H_2O$ und
1 — Weinsäure $= C_8 H_8 O_{10}$*)

Man kann diese Zersetzung sehr schnell hervorrufen, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt.

Alle tartralsauren Salze erfahren durch das Wasser eine ähnliche Zersetzung; so z. B. wandelt sich das tartralsaure Bleioxyd, durch doppelte Zersetzung bereitet, wenn man es auf dem Filtrum aussüfst, mit der Zeit in gewöhnliches weinsaures Bleioxyd um. Das kochende Wasser übt bei allen diesen Erscheinungen eine viel schnellere Wirkung aus, als das kalte.

Die Wirkung der Basen auf die tartralsauren Salze bei Bereitung derselben ist ebenfalls sehr interessant, denn sie wandelt in sehr kurzer Zeit ein tartralsaures Salz in ein weinsaures um.

*) Es treten mithin zwei Atome Wasser aus der Flüssigkeit hinzu, die sich mit dem Atom Weinsäure verbinden.

Digitized by Google

Dieſs ist übrigens sehr wohl einzusehen, da diese Salze nur durch die Menge der Basen, welche sie enthalten, von einander verschieden sind.

Man wird, wie ich glaube, aus diesen Reactionen der tartralsauren Salze alle die Schwierigkeiten einsehen, welche ich bei der Darstellung von Salzen von constanter Zusammensezzung finden mufste.

Ich habe sehr oft versucht, tartralsaures Bleioxyd durch doppelte Zersetzung darzustellen, indem ich zuerst die Tartralsäure durch Kali oder Ammoniak genau sättigte und dann durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd fällte; aber in diesem Falle enthielt das niedergefallene unlösliche Salz immer bemerkbare Mengen des angewendeten löslichen tartralsauren Salzes.

Es blieb mir nur ein Mittel, das tartralsaure Bleioxyd darzustellen, nehmlich die freie Säure durch salpetersaures Bleioxyd zu fällen. Auf diese Weise habe ich auch das Salz, dessen ich mich zur Ermittelung der Zusammensetzung der Tartralsäure in den Salzen bediente, dargestellt. Dieses Salz war fast immer von einem geringen Ueberschufs an Säure begleitet, d. h. es enthielt eine kleine Menge von weinsaurem Bleioxyd; aber wenn es auch nicht zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure dienen konnte, so mufste wenigstens seine Analyse die Zusammensetzung der wasserfreien Säure geben.

Wenn das Bleisalz auf diese Weise niedergeschlagen ist, mufs es auf einem Filter ausgewaschen und Sorge getragen werden, dafs diefs mit der gröfsten Schnelligkeit geschehe. Man mufs aufhören, sobald die Reagentien nicht mehr die Gegenwart des zur Fällung angewandten Bleisalzes in den Waschwassern anzeigen. Ich habe gefunden, dafs ein Bleisalz, welches 24 Stunden lang mit kaltem Wasser ausgewaschen worden war, sich gänzlich in weinsaures umgewandelt hatte, denn es lieferte, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Säure,

Digitized by Google

welche alle Reactionen der Weinsäure darbot. Auch mufs man sich sehr hüten, heifses Wasser zum Auswaschen anzuwenden, weil sonst seine Zersetzung noch schneller vor sich gehen würde. Im Allgemeinen darf die Bereitung eines Bleisalzes nicht länger als 10 — 15 Minuten dauern. Wenn es gut ausgewaschen ist, trocknet man es so gut als möglich zwischen vielfach gelegtem Löschpapier und bringt es dann unter die Luftpumpe.

Die Darstellung des tartralsauren Kalks und Baryts hat mir viel weniger Schwierigkeiten verursacht; auch habe ich sie, wie man gesehen hat, zur Bestimmung des Atomgewichts der Säure angewendet. Ich habe sie immer bereitet, indem ich die Säure mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Kalk oder Baryt behandelte. In diesem Falle ist es klar, dafs ein Ueberschufs des unlöslichen kohlensauren Salzes nicht auf das tartralsaure einwirken und es in weinsaures umwandeln konnte, wie es die Basen im isolirten Zustande gethan haben würden. Ihre Löslichkeit in Wasser machte es mir sogar möglich, sie von den unlöslichen weinsauren Salzen zu trennen und, da ihre Bereitung nur einige Minuten erfordert, konnte ich sie sogleich durch Alkohol fällen und mithin dem Einflusse des Wassers entziehen. Und endlich waren sie, unter Beobachtung der angegebenen Cautelen bereitet, immer von constanter Zusammensetzung.

Ich bin hier vielleicht in zu weitläufige Details eingegangen, indem ich von der Bereitung der tartralsauren Salze gesprochen habe, aber ich habe geglaubt, alle Schwierigkeiten auseinander setzen zu müssen, welche ich bei der Bestimmung des Atomgewichts der Tartralsäure begegnet habe und in dem speciellen Falle, welcher mich beschäftigte, war gerade diese Bestimmung der wichtige Punkt, der zu entscheiden war.

Wenn man in wenigen Worten das zusammen fafst, was ich so eben über die Tartralsäure gesagt habe, so sieht man.

Digitized by Google

dafs die Weinsäure durch die Hitze einen Theil des zu ihrer Zusammensetzung gehörigen Wassers verloren hat und dafs daraus ein augenblickliches Gleichgewicht zwischen der Säure und dem ihr gebliebenen Wasser resultirt ist. Dieses Gleichgewicht ist aber nicht beständig, es sucht immer in den Zustand der Weinsäure zurückzukehren. Diese Säure, einmal erhalten und mit einer Base zusammengebracht, mufste, nach allen bis jetzt, besonders durch Hrn. Graham, gemachten Beobachtungen, eine Quantität Basis aufnehmen, die gleich war der Quantität Wasser, welches sie im isolirten Zustande enthielt, und mithin eigenthümliche Salze bilden.

Darf man aber diese Säure und diese Salze als wesentlich verschieden von der Weinsäure und den weinsauren Salzen betrachten? Ich für meinen Theil glaube, dafs es immer die wasserfreie Weinsäure ist, welche in diese Salze, nur in einem eigenthümlichen Zustande, eingeht.*)

Ich will nun zur zweiten Modification übergehen, welche ich Tartrelsäure genannt habe.

Tartrelsäure. Diese wird erhalten wenn man fortwährend, bei einer Temperatur von ungefähr 180°, die Tartralsäure erhitzt, welche dabei noch Wasser verliert und sich in Tartrelsäure umwandelt, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $C_8 H_8 O_{10} + H_2 O$ ausdrücken läfst. Durch die Einwirkung der Hitze hat also die Tartralsäure $\frac{1}{2}$ Acquivalent Wasser verloren. Die Tartrelsäure auf diesem Wege erhalten, hat folgende Eigenschaften:

---

*) Ich glaubte zur Bezeichnung der successiven Modificationen der Weinsäure eigene Namen statt derjenigen annehmen zu müssen, deren man sich gewöhnlich bedient, um die Säuren zu benennen, welche durch die Hitze erzeugt werden, weil es mir schien, dafs die Körper, welche ich hier studirte, noch keine durch die Hitze erzeugten (pyrogenés) oder Produkte der Zersetzung seyen. Ich denke ferner, dafs die von mir gewählten Namen vielleicht den Vortheil haben, die Ordnung anzudeuten, in der die Modificationen entstehen.

Digitized by Google

Sie ist wenig gefärbt, löslich in Wasser und Alkohol, zerfliefslich, doch viel weniger als die Tartralsäure, von saurem Geschmack und krystallisirt nicht.

Als ich mich durch eine direkte Analyse davon versichern wollte, dafs diese Säure von der Tartralsäure nur durch den Wassergehalt verschieden sey, boten sich mir von neuem die Schwierigkeiten dar, von denen ich bei der Analyse der Tartralsäure gesprochen habe.

In der That war es mir wiederum unmöglich, meine Säure durch Wasser zu reinigen, weil sie darin alsbald verändert wird; ich mufste sie also so analysiren, wie sie in der Retorte entsteht, jedoch suchen keine Tartralsäure unzersetzt zu lassen, ebenso wie ich eine Mengung mit wasserfreier Weinsäure vermeiden mufste. Die Säure, welche ich analysirt habe, war langsam bei einer mäfsigen Hitze bereitet worden und ich habe mich durch zuverlässige Charactere überzeugt, dafs sie so rein war, als es die Art der Darstellung erlaubte.

0,328 lieferten 0,110 Wasser u. 0,410 Kohlensäure, was mit folgender Formel übereinstimmt:

		gefunden		berechnet
8 At.	Kohlenstoff . .	34,56	—	34,46
10 —	Wasserstoff . .	3,72	—	3,51
11 —	Sauerstoff . . .	61,72	—	62,03
		100,00	—	100,00.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure habe ich durch die Analyse des Bleisalzes ermittelt, welches durch Präcipitation erhalten war.

0,518 Salz, = 0,275 organischer Materie, lieferten 0,085 Wasser und 0,365 Kohlensäure.

Diefs entspricht 46,91 pCt. an Bleioxyd und gibt für die Säure folgende Formel:

		gefunden		berechnet
8 At.	Kohlenstoff . .	36,69	—	36,81
8 —	Wasserstoff . .	3,43	—	3,01
10 —	Sauerstoff . . .	59,88	—	60,18
		100,00	—	100,00.

Digitized by Google

Man sieht daraus, dafs es abermals wasserfreie Weinsäure ist, welche in die Zusammensetzung dieser Salze eingeht. Die Tartrelsäure unterscheidet sich aber von der Weinsäure dadurch, dafs sie nur 1 At. Base aufnimmt um neutrale Salze zu bilden. Die Sättigungscapacität wird diefs bestätigen.

Tartrelsaurer Kalk. I. 0,196 gaben 0,034 Kalk, 0,162 Säure. Diefs ergibt für 100 Th. 17,34 Kalk.

II. 0,302 gaben 0,053 Kalk und 0,249 Säure, welches für 100 Th. 17,5 Kalk ergibt.

Wenn die Formel des tartrelsauren Kalks $= C_8 H_8 O_{10} + CaO$ angenommen wird, so hätte man nach der Theorie 17,71 pCt. Kalk finden müssen.

Tartrelsaurer Baryt. I. 0,147 gaben 0,053 Baryt und 0,094 Säure, entsprechend 36,05 pCt. Baryt.

II. 0,310 gaben 0,114 Baryt und 0,196 Säure, entsprechend 36,7 pCt. Baryt.

Die Zusammensetzung des tartrelsauren Baryts gleich der des Kalksalzes angenommen, hätte man der Theorie nach erhalten müssen 36,6 pCt. Baryt.

Es ist in der Zusammensetzung dieser Salze etwas bemerkenswerthes, dafs nemlich Kalk und Barytsalze wasserfrei seyn sollten. Es ist unangenehm, dafs die Elementaranalyse dieser Salze durch Kupferoxyd keine sichere Resultate gibt, denn ich hätte sehr gewünscht, die Sättigungscapacitäten dadurch zu controliren; aber die Analysen, welche ich in dieser Beziehung versucht habe, sind weit entfernt, befriedigende Resultate zu liefern. Wenn übrigens die tartrelsauren Salze 1 At. Wasser enthalten hätten, wie man hätte erwarten können, so würden sie mit den doppelt weinsauren Salzen isomerisch gewesen seyn.

Nach der Zusammensetzung der Tartrelsäure sind die Reactionen, welche sie darbietet und die Zersetzungen, welche sie erleiden mufs, leicht einzusehen. Wenn man die wässrige

Digitized by Google

Lösung derselben mit den Lösungen von essigsaurem Kalk oder Baryt behandelt, so bilden sich unlösliche tartrelsaure Salze, welche in Form eines Syrups niedergeschlagen werden. Wenn man aber die wässrige Lösung der Säure einige Zeit stehen läfst, so verliert sie ihre Eigenschaften und wandelt sich, den Mittelzustand der Tartralsäure durchlaufend, vollständig in Weinsäure um.

Die Veränderungen gehen bei der gewöhnlichen Temperatur langsam, viel schneller dagegen, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt.

Ebenso zersetzen sich die tartrelsauren Salze durch das Wasser, zuerst in tartralsaure und endlich in weinsaure; es regenerirt sich dabei Weinsäure, welche im Wasser gelöst bleibt.

Die Zersetzung dieser Salze durch Wasser läfst sich durch folgende Formeln versinnlichen:

2 At. tartralsaures Salz $= C_{16} H_{16} O_{20} + 2 MO$ geben

1 — weinsaures „ $= C_8 H_8 O_{10} + 2 MO$ und

1 — Weinsäure $= C_8 H_8 O_{10} + 2 H_2O$

Ohne auf diese Zersetzungen, welche immer und unter denselben Bedingungen und durch dieselben Agentien entstehen, viel Gewicht zu legen, will ich hier blofs bemerken, dafs mir die Tartrelsäure und ihre Salze viel weniger beständig geschienen haben, als die Tartralsäure und ihre Verbindungen.

Das tartrelsaure Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser löslich, können aber durch Alkohol aus dieser Lösung ausgefällt werden.

Ein vollständiges Studium der tartrelsauren Salze war, wie es mir scheint, ganz unmöglich. Denn man hat aus dem Vorhergehenden gesehen, dafs sie nur so lange beständig sind, als man sie vor der Einwirkung des Wassers bewahrt, welches sie sogleich verändert. Aus den Versuchen, welche ich mit diesen Salzen gemacht habe, geht nur hervor, dafs die Tartrelsäure eine grofse Neigung hat, saure, veränderliche und

Digitized by Google

wenig bestimmte Salze zu bilden. Dieſs möchte wohl glauben machen, daſs, wenn man einer Säure nach und nach das Wasser entzieht, welches man als zur Zusammensetzung gehörig annimmt, und welches bestimmt scheint, gewissermaſsen das Maaſs der Sättigungscapacität zu geben, man ihr die Eigenschaft, eben so beständige Salze zu bilden, benimmt.

Die Einwirkung der Hitze auf die Weinsäure beschränkt sich nicht auf die Erzeugung der Tartrelsäure; wenn man fortfährt die Säure bei einer Temperatur, welche 180° nicht übersteigen darf, zu erhitzen, so erkennt man bald, daſs sich das Aussehen der Substanz bemerkbar verändert; sie bläht sich auf und wird unschmelzbar; wenn man sie alsdann mit Wasser in Berührung bringt, ist sie, zerfliefslich wie sie zuerst war, darin unlöslich geworden, sie bildet damit eine Gallerte. Man kann sie nun mit vielem Wasser auswaschen, um sie von dem Ueberschuſs an Tartrelsäure, welchen sie enthält, zu befreien, oder stark zusammendrücken, um mechanisch so viel Wasser als möglich zu entfernen; zuletzt bringt man sie unter die Luftpumpe. Dieser so erhaltene Körper ist nichts anderes als *wasserfreie Weinsäure*, welche folgende Eigenschaften besitzt:

Mit Sorgfalt bereitet ist sie weiſs, hat aber manchmal eine leicht gelbliche Farbe. Um diese Säure ohne bemerkbare Färbung darzustellen, muſs man einige Vorsichtsmaſsregeln anwenden, welche die Erfahrung mich gelehrt hat.

Ich habe im Vorhergehenden erwähnt, daſs die wasserfreie Weinsäure zu ihrer Entstehung eine Temperatur von ungefähr 180° bedürfe; allein wenn man sie einige Zeit bei dieser Temperatur erhält, sieht man sie sich färben und sehr bemerkbar verändern. Es ist deſshalb von Wichtigkeit, um die Säure rein zu erhalten, die Operation schnell zu leiten, was im Allgemeinen im Oelbade sehr schwierig auszuführen seyn würde.

Digitized by Google

Ich bereite sie gewöhnlich, indem ich in eine Porzellanschale 15 — 20 Grammen gepulverte Weinsäure bringe und das Ganze auf einen kleinen Ofen setze, der einige glühende Kohlen enthält. Die Säure schmilzt zuerst, durchläuft dann schnell die verschiedenen Stufen, von denen ich gesprochen habe, und liefert endlich eine sehr aufgeblähte weifse Masse, welche gerade die wasserfreie Weinsäure ist. Die Operation darf nicht länger als 4 — 5 Minuten dauern. Ich löse die Masse von der Schale ab, bringe sie in ein kleines Oelbad und erhitze sie einige Augenblicke bei einer Temperatur von ungefähr 150°.

Ich habe bemerkt, dafs die Säure, so einige Zeit erhitzt, keine Gallerte mehr mit dem Wasser bildet, und sich leichter auswaschen läfst. Ich presse die Masse, wenn die Abwaschflüssigkeiten nicht mehr sauer reagiren, und bringe sie dann unter die Luftpumpe. Man hat sich wohl zu hüten, sie unmittelbar im Oelbade zu trocknen, denn das Wasser, was sie noch enthält, würde unter dem Einflusse einer erhöhten Temperatur auf sie einwirken und in bemerkbarer Menge von ihr wieder aufgenommen werden. Ich habe erkannt, dafs die unter einer guten Luftpumpe schnell getrocknete Säure nie verändert ist. Denn, vorausgesetzt, dafs sie wieder Wasser aufgenommen hätte, so würde diefs sie in Tartrelsäure umgewandelt haben, welche in Wasser löslich ist, ich habe mich aber öfter überzeugt, dafs die wasserfreie, unter der Luftpumpe getrocknete Weinsäure, mit Wasser behandelt nichts Lösliches an dasselbe abgab. Man mufs aber doch die Vorsicht gebrauchen, die Säure erst unter die Luftpumpe zu bringen, nachdem man sie zwischen vielfach gelegtem Seidenpapier stark abgetrocknet hat; denn wenn man ihr zu viel Wasser liefse, würde die Austrocknung im luftleeren Raume langsam gehen und es könnte sich alsdann ein wenig Tartralsäure bilden.

Digitized by Google

Die so gereinigte wasserfreie Weinsäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn man sie mehrere Stunden mit Wasser in Berührung läfst, verändert sie sich bald und geht nach und nach in Tartrelsäure, Tartralsäure und Weinsäure über; diese Veränderungen gehen schnell im kochenden Wasser. Ich habe so eben erwähnt, dafs Alkohol sie nicht löse, man könnte defshalb glauben, dafs bei Bereitung dieser Säuren es vortheilhaft seyn könne, um die Anwendung des Wassers zu vermeiden, Alkohol anzuwenden, um sie von der Tartrelsäure, welche sie zurückhält, zu befreien; ich habe aber gefunden, dafs in diesem Falle die wasserfreie Säure immer Spuren von Alkohol zurückhielt, welche durch Austrocknen nicht entfernt werden konnten, ohne sie zu verändern.

Die wasserfreie Weinsäure hat mir folgende Zusammensetzung gegeben:

I.	0,337	gaben	0,100	Wasser	und	0,455	Kohlensäure.
II.	0,371	„	0,104	„	„	0,497	„
III.	0,501	„	0,146	„	„	0,674	„

		I.	II.	III.	berechnet
8 At.	Kohlenstoff	37,3	37,04	37,19	36,81
8 —	Wasserstoff	3,3	3,11	3,23	3,01
10 —	Sauerstoff	59,4	59,85	59,58	60,18
		100,0	100,00	100,00	100,00

Man bemerkt in den eben angeführten Analysen einen geringen Ueberschufs von Kohlenstoff, welcher von der Bildung einer kleinen Menge färbender Materie herrührt, die manchmal bei der Temperatur, wobei die wasserfreie Weinsäure entsteht, sich erzeugt. Wenn man die wasserfreie Säure mit einer Auflösung von Kali in Berührung bringt, löst sie sich fast augenblicklich darin auf und es wird alsdann unmöglich, sie durch eine Säure aus dieser Lösung zu fällen, was wohl anzeigt, dafs sie durch die Base eine Veränderung erlitten hat. Sie hat sich in der That damit entweder in ein

Digitized by Google

tartrelsaures, tartralsaures oder weinsaures Salz verwandelt; dieſs hängt von der Zeit, während welcher sie mit dem Kali in Berührung gewesen ist, und von der Menge Basis ab, welche man ihr gegeben hat.

Ich habe die wasserfreie Weinsäure auch mit Ammoniakgas in Berührung gebracht und gefunden, daſs Absorption unter Wärmeentwickelung statt fand, aber die Reaction ist noch nicht vollständig genug untersucht, um hier von ihr zu sprechen.

Nachdem ich erkannt hatte, daſs alle Modificationen der Weinsäure nur von dem durch die Hitze erlittenen Verlust an Wasser herrührten, wollte ich sehen, ob Körper, die sehr begierig Wasser aufnehmen, wie die Schwefelsäure, mit der Weinsäure erhitzt, dieselben Modificationen hervorbringen könnten. Ich habe in der That gefunden, daſs die Weinsäure bei einer mäſsigen Temperatur mit dem 3 oder 4fachen ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure erhitzt, genau eben so verändert wurde, wie durch die Hitze, und in Tartralsäure und Tartrelsäure verwandelt werden konnte; nur wasserfreie Weinsäure konnte ich auf diesem Wege nie erhalten. Diese Operation muſs langsam geleitet werden, um jede Färbung zu vermeiden und wenn man denkt, daſs die Reaction beendigt ist, was sich gemeiniglich durch eine sehr schwache Entwicklung von schwefliger Säure zu erkennen gibt, so stellt man die Operation ein und sättigt mit kohlensaurem Kalk oder Baryt. Man erhält alsdann Salze, welche ich sehr oft analysirt habe, und die eben so zusammengesetzt sind, wie die, welche man durch die Einwirkung der Hitze auf die Weinsäure erhält.

Es sind hauptsächlich die tartralsauren Salze, welche ich auf diese Weise erhalten habe, weil oft der groſse Ueberschuſs an Schwefelsäure, den man anzuwenden genöthigt ist, auf die organische Substanz vor der Bildung der Tartrelsäure einwirkt. Diese Einwirkung der Schwefelsäure auf die Weinsäure hat mir wichtig geschienen, weil sie in gewissen Fällen eine nütz-

Digitized by Google

liche Anwendung finden kann. In der That, wenn noch andere Säuren, als die Weinsäure, durch die Schwefelsäure eben so verändert werden können, so werden dieselben in ihren Verbindungen nicht mehr die gleiche Menge Base aufnehmen. Man weifs nun, dafs man sich oft, und mit Recht, von der allgemeinen Zusammensetzung der Aetherarten ausgehend, dieser bedient hat, um das Atomgewicht einer Säure zu bestimmen; wenn man aber zur Bildung des Aethers einen grofsen Ueberschufs von Schwefelsäure angewendet hat, kann die organische Säure in diesem Falle eine ähnliche Veränderung erlitten haben, wie ich sie bei der Weinsäure beobachtet habe, und die Zusammensetzung des Aethers kann verändert worden seyn.

Ich glaube endlich, dafs analoge Erscheinungen sich manchmal darbieten können und dafs es vielleicht gut ist, sich darauf vorzusehen. Jedenfalls ist es wichtig zu wissen, dafs die Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen einer organischen Verbindung Wasser entziehen und dadurch ihre Sättigungscapacität ändern kann. Diese Thatsache könnte vielleicht eine Anwendung bei den Erscheinungen der Aetherbildung finden, womit ich mich hier nicht beschäftigen kann.

Nachdem ich alle Veränderungen der Weinsäure studirt hatte, konnte ich nicht umhin, unter demselben Gesichtspunkt die Paraweinsäure zu untersuchen und zu sehen, ob diese Säure, welche so auffallende Aehnlichkeiten mit der Weinsäure darbietet, sich unter denselben Umständen ebenso verhalten und ob die Isomerie, welche diese beiden Säuren vereinigt, auch in den correspondirenden Modificationen wieder auftreten würde.

Ich kann im Voraus sagen, dafs die Paraweinsäure, erhitzt, wie die Weinsäure, ganz ähnliche Modificationen erzeugt hat. Eben defswegen werde ich mich wenig bei den Eigenschaften der neuen aus der Paraweinsäure erzeugten Säuren aufhalten, denn ich würde nur das bei der Weinsäure Gesagte zu wieder-

Digitized by Google

holen haben. Es haben sich jedoch in der Reihe der Umänderungen der Paraweinsäure einige wichtige Eigenthümlichkeiten gezeigt, welche von der Natur der Säure selbst abhängen und von denen ich sprechen werde, wenn sie vorkommen.

Wirkung der Hitze auf die Paraweinsäure.

Wenn man die gepulverte Paraweinsäure einer Temperatur von ungefähr 150° aussetzt, verliert sie, wie bekannt, die Hälfte ihres Wassers und ist alsdann der krystallisirten Weinsäure gleich zusammengesetzt. Diese Säure erleidet selbst bei 200° gewöhnlich keine Veränderung; erst bei einer höheren Temperatur fängt sie an zu schmelzen und bietet die Zersezzungen dar, von denen ich nun zu sprechen habe.

Dieser letztere Umstand ist sehr unangenehm, denn er hat oft die Untersuchung der verschiedenen durch die Hitze erzeugten Körper sehr erschwert, wegen der Schnelligkeit, womit sie bei der sehr hohen Temperatur auf einander folgen. Nichtsdestoweniger ist es mir gelungen, die hauptsächlichsten Modificationen der Paraweinsäure festzuhalten. Die erste Säure, welche sich bildet, correspondirt der Tartralsäure und ist Paratartralsäure genannt worden.

Sie wird ganz auf dieselbe Weise, wie die Tartralsäure erhalten und besitzt Eigenschaften, welche die gröfste Analogie mit denen dieser letztern Säure haben.

Um sie zu erzeugen, erhitzt man die gepulverte Paraweinsäure in einer Porzellanschale unmittelbar bis zu der Temperatur, bei welcher sie schmilzt. Sie verliert alsdann einen Theil des zu ihrer Constitution gehörigen Wassers; man stellt die Operation ein, wenn die Säure noch ungefärbt und vollkommen flüssig ist.

Man löst die Masse in Wasser auf und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt; der Ueberschufs an Paraweinsäure, den es gut ist, dabei zu lassen, bildet alsdann mit dem Baryt ein

Digitized by Google

unlösliches Salz, während im Gegentheil der paratartralsaure Baryt löslich ist. Man filtrirt und zersetzt das Barytsalz durch Schwefelsäure. Die so erhaltene Paratartralsäure ist weifs, löslich in Wasser und Alkohol, sehr zerfliefslich und bildet mit Kali, Natron und Ammoniak lösliche unkrystallisirbare Salze; die Salze von Baryt, Strontian und Kalk sind ebenfalls in Wasser löslich.

Sie hat, wie die Tartralsäure, die nemliche Zusammensetzung als die Paraweinsäure in den Salzen.

Ich will hier die Analyse eines Bleisalzes anführen:

0,631 Salz = 0,315 organischer Materie gaben 0,087 Wasser und 0,417 Kohlensäure.

Die organische Materie in diesem Salze hat darnach folgende Zusammensetzung:

	gefunden		berechnet
8 At. Kohlenstoff . .	36,60	—	36,81
8 — Wasserstoff . .	3,06	—	3,01
10 — Sauerstoff . . .	60,34	—	60,18
	100,00	—	100,00.

Ich habe das Atomgewicht der Säure durch die Analyse der Salze von Kalk und Baryt bestimmt und dafür genau dieselbe Sättigungscapacität gefunden, wie für die Tartralsäure.

Wie diese nimmt sie $1\frac{1}{2}$ At. Base auf, um neutrale Salze zu bilden.

Paratartralsaurer Kalk. I. 0,539 gaben 0,114 Kalk und 0,425 Säure. Woraus sich 21,1 pCt. Kalk ergeben.

II. 0,459 gaben 0,097 Kalk und 0,362 Säure, entsprechend ebenfalls 21,1 pCt. Kalk.

Wenn man den paratartralsauren Kalk als zusammengesetzt ansieht aus 1 At. Säure, $1\frac{1}{2}$ At. Kalk und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, so würde die Berechnung 21,6 pCt. Kalk ergeben.

Paratartralsaurer Baryt. I. 0,313 lieferten 0,135 Baryt 0,246 Säure. Woraus sich für 100 Th. 43,1 Baryt ergeben.

Digitized by Google

II. 0,217 lieferten 0,094 Baryt und 0,123 Säure, gleich 43,3 pCt. Baryt.

Die Formel 1 At. Säure, $1\frac{1}{2}$ At. Base und $1\frac{1}{2}$ At. Wasser, würde 43,9 pCt. Baryt geben. Man ersieht aus dem Vorhergehenden, dafs die Paratartralsäure vollkommen isomerisch ist mit der Tartralsäure.

Auch werde ich hier keine Einzelnheiten über diese Säure und ihre Salze anführen, weil sie sich unter allen Umständen genau so verhält, wie die Tartralsäure. So z. B. verwandelt sich die Paratartralsäure im Wasser in Paraweinsäure, und die paratartralsauren Salze in paraweinsaure und freie Paraweinsäure.

Ich hatte Ursache zu glauben, dafs die Paratartralsäure, vorsichtig erhitzt, auch eine der Tartrelsäure correspondirende Säure liefern müsse und ich habe wirklich diese Säure auf die bei der Tartrelsäure angeführte Weise erhalten und *Paratartrelsäure* genannt. Ich habe Bleisalze, durch Präcipitation bereitet, angewendet, um die Zusammensetzung dieser Säure in den Salzen zu ermitteln:

I. 0,486 Salz = 0,276 Säure gaben 0,084 Wasser und 0,368 Kohlensäure. Dieſs entspricht 43,20 pCt. Bleioxyd.

II. 0,6245 Salz = 0,322 Säure gaben 0,090 Wasser und 0,435 Kohlensäure. Dieſs entspricht 48,43 pCt. Bleioxyd.

Aus diesen Resultaten ergibt sich für die Zusammensezzung der Säure folgende Formel:

	gefunden I.		gefunden II.		berechnet
8 At. Kohlenstoff	36,8	—	37,33	—	36,81
8 — Wasserstoff	3,3	—	3,33	—	3,01
10 — Sauerstoff	59,9	—	59,34	—	60,18
	100,0	—	100,00	—	100,00.

Die Sättigungscapacität habe ich durch die Analyse von Kalk und Barytsalzen bestimmt.

Paratartrelsaurer Kalk. 0,298 gaben 0,052 Kalk und 0,246 Säure. Woraus sich für 100 Th. 17,4 Kalk ergeben.

Digitized by Google

Paratartrelsaurer Baryt. 0,344 gaben 0,124 Baryt und 0,220 Säure. Woraus sich für 100 Th. 36,04 Baryt ergaben.

Die Formel der paratartrelsauren Salze, ausgedrückt durch 1 At. Säure und 1 At. Base, würde 17,65 pCt. Kalk und 36,7 pCt. Baryt in den entsprechenden Salzen verlangen. Auch über diese Säure habe ich nichts besonders zu bemerken, wenn nicht, dafs sie die gröfste Analogie mit der Tartrelsäure hat und sich, wie diese, unter dem Einflusse der nemlichen Agentien zersetzt.

Wenn man endlich die Paratartrelsäure vorsichtig erhitzt, verliert sie noch mehr Wasser, bläht sich beträchtlich auf und verwandelt sich in *wasserfreie Paraweinsäure.* Ich will hier einige Analysen dieser Säure anführen:

I. 0,408 gaben 0,113 Wasser und 0,553 Kohlensäure.
II. 0,435 „ 0,124 „ „ 0,585 „
III. 0,3355 „ 0,095 „ „ 0,448 „

		gefunden I.		gefunden II.		gefunden III.		berechnet
8 At.	Kohlenstoff	37,40	—	37,1	—	36,92	—	36,81
8 —	Wasserstoff	3,04	—	3,1	—	3,14	—	3,01
10 —	Sauerstoff	59,56	—	59,8	—	59,94	—	60,18
		100,00	—	100,0	—	100,00	—	100,00.

Diese Säure gleicht sehr der wasserfreien Weinsäure, wie diese ist sie unlöslich in Wasser und bildet damit eine Gallerte; ihr Geschmack ist schwach sauer.

Mit Wasser zusammengebracht, verwandelt sie sich nach und nach in Paratartrel-, Paratartral- und Paraweinsäure. Man sieht also, dafs die Paraweinsäure bei allen ihren Modificationen Produkte erzeugt hat, welche nicht allein isomerisch mit denen der Weinsäure sind, sondern auch sonst noch die gröfste Aehnlichkeit mit denselben haben.

Diefs sind ungefähr alle Erscheinungen, welche ich über die Weinsäure und Paraweinsäure beobachtet habe, man könnte

Digitized by Google

sie in einige Worte zusammenfassen und sagen, dafs sie sich denen anreihen, welche Hr. Graham zuerst bei der Phosphorsäure beobachtet hat und welche beweisen, dafs das zur Zusammensetzung gehörige Wasser einer Säure einen solchen Einflufs auf die Sättigungscapacität derselben zu haben scheint, dafs die Menge Base, welche sie aufnimmt, um ein neutrales Salz zu bilden, gewissermafsen genau bestimmt wird durch die Menge dieses Wassers, welche sie im isolirten Zustand zurückhält.

Bei Beschreibung der Modificationen, welche die Weinsäure und Paraweinsäure durch die Hitze erfahren, habe ich nur diejenigen bezeichnet, welche durch ihre entschiedenen Reactionen leicht genug isolirt werden konnten; darum will ich aber nicht sagen, dafs die, welche ich untersucht habe, die einzigen seyen, ich wäre im Gegentheil zu glauben geneigt, dafs noch Zwischenstufen existiren, die ich aber nicht auf eine befriedigende Weise zu isoliren im Stande war. Mein Zweck bei dieser Arbeit war blos, die merkwürdige Beziehung klar zu machen, welche zwischen dem Wassergehalte einer organischen Säure und ihrer Sättigungscapacität besteht.

Ich will in dieser Beziehung ein Resultat anführen, welches ich recht oft erhalten habe und welches mir von Wichtigkeit scheint: Wenn man wasserfreie Weinsäure bereitet und schon eine ziemliche Menge dieser Säure erzeugt hat, so erhält man durch Behandlung des noch nicht in wasserfreie Säure umgewandelten Antheils Säure mit essigsaurem Bleioxyd, ein Salz, welches viel weniger Base enthält, als das tartrelsaure Bleioxyd, und die Menge der Base ist um so geringer, jemehr man sich der wasserfreien Säure nähert. Man sieht so allmählig die sauren Eigenschaften abnehmen, bis zu dem Augenblicke, wo das Ganze in wasserfreie Säure verwandelt ist; aber dieser letzte Körper kann nicht mehr als eine Säure betrachtet werden.

Digitized by Google

Schliefslich mufs ich bemerken, dafs während der Dauer meiner Arbeit, verschiedene Arbeiten über die Weinsäure publicirt worden sind; ich will hier die des Hrn. Erdmann nennen. Hr. Erdmann führt darin einige meiner Versuche an, welche wirklich zu jener Zeit beendigt waren.

Ich glaube im Vorhergehenden dargelegt zu haben, dafs das von Hrn. Erdmann analysirte Salz, weinsaures Bleioxyd war, denn ich habe seitdem diesen Versuch oft wiederholt und immer gesehen, dafs ein Bleisalz, nach der von ihm angegebenen Methode bereitet, darauf längere Zeit mit Wasser gekocht, unmittelbar Weinsäure lieferte, wenn man es alsdann durch Schwefelwasserstoff zersetzte. Uebrigens greift diese Beobachtung in Nichts alle übrigen interessanten Theile der Arbeit des Hrn. Erdmann an.

Im zweiten Theil meiner Abhandlung hoffe ich zu beweisen, dafs die Erscheinungen, von denen ich gesprochen habe sich auch auf andere organische Säuren erstrecken.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXVIII.)

Bemerkungen über einen Artikel in der Abhandlung des Hrn. Liebig, betitelt: „Constitution der organischen Säuren“;

von *S. Baup.*

Hr. Liebig hat in dieser Abhandlung, bei dem Artikel Pyrocitronsäure, die Gründe angegeben, auf die er sich stützt, um die Existenz der Citriciksäure, als eigenthümlicher, zu läugnen. Das Ansehen, in dem dieser Chemiker mit so vielem Rechte steht, erlaubt mir nicht, Behauptungen unbeantwortet zu lassen, denen ich nicht beistimmen kann.

Digitized by Google

In diesem Artikel sagt Herr Liebig unter Andern:*) „Die Herren Dumas und Baup haben die Pyrocitronsäure analysirt . . . Baup bediente sich nur der aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Krystalle.

„Da dieser Chemiker nun die Gewohnheit hat, statt seiner Versuche uns lediglich seine Ansichten ausgedrückt in Formeln zu geben, wodurch jedes Urtheil über die Zulässigkeit dieser Formeln abgeschnitten wird, und die Folge mit sich führt, dafs seine Analysen als nicht existirend angesehen werden müssen, eben weil sie für uns nicht da sind, **) so bin ich veranlafst worden, mit einer Portion Pyrocitronsäure, welche identisch in ihren Eigenschaften mit seiner Acide citricique war, diese Analyse zu wiederholen."

Und an einer andern Stelle, wo die Rede ist von der Wirkung der Hitze auf die Citronsäure, liest man noch: Man nimmt an, dafs sich hierbei zweierlei brenzliche Säuren bilden; ich habe nur *einerlei* Krystallformen beobachtet; und die Säure, vom Anfange und dem Ende der Zersetzung, liefert Salze von derselben Form und denselben Eigenschaften."

Hr. Liebig sagt also selbst, dafs er unter den Produkten der Destillation der Citronsäure nur eine Brenzsäure beobachtet habe, nemlich die, welche zuerst Pyrocitronsäure genannt worden ist; er hat die andere, von mir unter dem Namen Citriciksäure beschriebene nicht gesehen. Hr. Robiquet hatte indessen schon damals ihre Existenz bestätigt, so dafs

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 120.

**) Die Wahrheit dieser Bemerkung wird jedem einleuchtend seyn, welcher Kenntnifs von der neuen Untersuchung der Chinasäure und ihrer Salze von Woskresensky genommen hat, (d. Annal. Bd. XXVII. S. 257). Ich bin gewifs, dafs, wenn es Hrn. Baup gefallen hätte, anstatt des theoretischen Resultates, zu welchem er damals gelangte, uns seine durch das Experiment gefundenen Resultate zu geben, dafs wir jetzt nicht nöthig hätten, einer neuen Arbeit entgegenzusehen, welche alle Ungewifsheit zu beseitigen vermag. J. L.

Digitized by Google

ich dieſs anlangend nicht nöthig haben sollte, nur ein Wort hinzuzufügen, um der neuen Säure den Platz zu erhalten, auf den sie Ansprüche hat.*)

Hr. Liebig gibt vor, dafs ich mich nur der aus der letzten Mutterlauge abgesetzten Krystalle bediente — ja, um daraus die neue Säure darzustellen, aber nicht um die Pyrocitronsäure darzustellen; ich sage dieſs nirgends in meiner Abhandlung.

Seine Behauptung anlangend, dafs ich nicht die Gewohnheit habe, die Zahlenwerthe anzugeben, von denen ich meine Formeln abgeleitet habe etc. antworte ich, dafs, wenn ich es auch nicht immer gethan habe, ich wenigstens in diesem Falle von dieser Art von Vorwurf sicher gestellt seyn sollte; denn Hr. Liebig konnte lesen, dafs ich die wasserfreie Citronsäure in dem Silbersalze analysirt, und dieses mir im Mittel gegeben hatte 0,6273 Silber, 0,6412 Kohlensäure und 0,1120 Wasser. Endlich behauptet Hr. Liebig noch, dafs die Pyrocitronsäure in ihren Eigenschaften identisch sey mit der Citriciksäure. In der That, in dieser Voraussetzung müfsten diese Körper, da sie schon isomerisch sind, nothwendigerweise ein und dieselbe Säure seyn; aber gerade dieses ist nicht der Fall. Denn die Krystallform der Pyrocitronsäure ist verschieden von der der Citriciksäure, welche, wenn sie rein ist, in Rhombenoctaedern krystallisirt. Der Grad der Löslichkeit dieser beiden Säuren weicht auffallend ab, während die Citriciksäure sich bei 15° C. nur in 17 Th. Wasser löst, löst sich die Pyrocitronsäure [welche ich (Annal. d. Pharm. Bd. XIX. S. 29) Citribiksäure genannt habe] bei derselben Temperatur in weniger

*) Ich halte die Existenz einer zweiten Pyrocitronsäure für sehr wahrscheinlich und habe mich auch in meiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren darauf bezogen. Ihre Darstellung scheint aber einige mir unbekannte Bedingungen vorauszusetzen. Eine Untersuchung der Salze, welche diese Säure bildet, würde von grofsem Interesse seyn. J. L.

Digitized by Google

als einem halben Th. Wasser (genau in 0,42). Die Salze, welche diese Säuren mit den Basen bilden, sind verschieden von einander, oft durch ihre Zusammensetzung, immer durch ihre Krystallform oder ihre andern Eigenschaften. Z. B. die Citribiksäure kann mit Ammoniak nur ein Bicitribat geben, welches mit zwei Aequivalenten Wasser krystallisirt, während die Citriciksäure zwei Varietäten von krystallisirten Ammoniak-Bicitricaten bildet, von denen das Eine zwei das Andere vier Aequivalente Wasser enthält, und letzteres ein efflorescirendes Salz ist.

Das Silbercitricat ist immer wasserfrei, während ich erkannt habe, dafs (ein seltener Fall eines wasserhaltigen Silbersalzes) das Silbercitribat mit 1 Atom Wasser krystallisiren kann. Die Citriciksäure geht mit dem Kali nur eine krystallisirbare Verbindung ein, ein zweifach saures Salz, während die Citribiksäure ein Bicitribat und ein Quadricitribat von Kali bilden kann. Dieses letztere Salz habe ich, seiner Constitution nach analog gefunden mit einem andern, noch unbekannten vierfach sauren Salze, dem Kali-Quadrimalibat (Maleate); sie enthalten beide 4 At. Wasser etc. etc. Es scheint mir zwecklos, diese Vergleichungen noch weiter zu führen, da ich die Nichtidentität der beiden Pyrocitronsäuren hinlänglich gezeigt zu haben glaube.

Unabhängig von der Citriciksäure hatte ich noch eine andere gefunden und Citridiksäure genannt. Diese findet sich nicht in den Destillations-Produkten der Citronsäure, sondern bildet sich, wenn man Letztere der Einwirkung einer Hitze aussetzt, welche noch nicht hinreicht, sie gänzlich zu zersetzen. Ein Auszug meiner früheren Beobachtungen über diesen Gegenstand wird hier vielleicht an seinem Platze seyn.

Die Citridiksäure krystallisirt in sehr kleinen Flittern oder vierseitigen Plättchen, welche sich gewöhnlich mit ihren entgegengesetzten Winkeln vereinigen und dann dünne, an ihren

Digitized by Google

Rändern gezähnte, Platten bilden. Sie löst sich in 3 Theilen Wasser bei 15°. und in etwas weniger als 2 Th. Alkohol von 88 pCt. Sie schlägt die essigsauren Bleisalze und das salpetersaure Quecksilberoxydul mit weifser Farbe nieder, das Eisenchlorid in gallertartigen zimmtfarbenen Flocken. Mit Kali und Natron kann sie nur saure Salze bilden, welche krystallisirbar sind. Mit dem Ammoniak entsteht ein saures Salz von körniger Krystallisation, löslich in 6 Th. Wasser bei 15°. Das Silbersalz bewirkt bei seiner Zersetzung durch Hitze eine Art von blitzender Verpuffung (fulguration), indem es nach allen Seiten silberne Strahlen auswirft. Das Kalksalz wird in unvollkommen ausgebildeten Krystallen fest; es effloreseirt und enthält 2 At. Wasser. Das Bleicitridat enthält ein einziges etc.

Ich stelle es nicht in Zweifel, dafs diese Säure dieselbe sey als die, welche auch von Herrn Dahlström entdeckt worden ist und welcher Berzelius dieselbe Zusammensezzung zuschreibt, wie den beiden Brenz-Aepfelsäuren, eine Zusammensetzung, welche mit den analytischen Versuchen übereinstimmt, welche ich angefangen hatte, und durch andere Beschäftigungen zu verschieben genöthigt war. Hr. Dahlström wird, wenn er sie studirt hat, nicht ermangeln, das Resultat seiner Untersuchungen zu veröffentlichen; bis jetzt aber ist noch keine Arbeit über diesen Gegenstand publicirt worden.

(Bibliotheque universelle de Genève Nr. 32. Aout 1838.)

Digitized by Google

Ueber salzsaures Caffein und Thein, nebst dessen Krystallformen;

von *C. Herzog* in Braunschweig.

Das Caffein verbindet sich, wie zu erwarten war, ebenfalls mit den Säuren, und gibt namentlich mit der Salzsäure eben so schöne und regelmäfsige Krystalle, als das Thein. — Die Zusammensetzung, mithin auch das Atomgewicht, Eigenschaften etc., sind ganz dieselben, welche ich in diesen Annalen Bd. XXVI. S. 344 bei dem salzsauren Thein angegeben habe. Hiebei will ich nur bemerken, dafs man das zur Analyse bestimmte Salz sowohl gehörig mit Aether abwaschen mufs, als aber auch der Luft nicht zu lange aussetzen darf, da man bei Versäumung dieser Vorsicht stets ein etwas verschiedenes Resultat erhält.

Da mir nun die Krystallformen des Thein- und Caffeinsalzes von einigem Interesse schienen, so bat ich den Herrn Prof. Blasius hieselbst, mir die Formen der Krystalle zu beschreiben, und verdanke ich der aufserordentlich freundlichen Zuvorkommenheit dieses Mannes folgende interessante krystallographische Notizen:

Das Krystallsystem des *salzsauren Theins* und *Caffeins* ist das *zwei und eingliedrige*, oder nach Mohs das *hemiprismatische*.

Die Krystalle lassen sich ihrem äufsern Habitus nach theils mit einigen Varietäten des Sphens, theils mit den Krystallen des Epidots vergleichen. In allen ist die Dimension der zweiten Nebenaxe (b), um deren Halbaxen die Krystallflächen symmetrisch vertheilt sind, die vorherrschende, und die Dimension der Hauptaxe (c), entschieden zurücktretend.

Die Dimension der ersten Nebenaxe (a), um deren Halbaxen die Flächen nicht symmetrisch vertheilt sind, ist durchgängig die mittlere. Bei den sphenähnlichen Formen, die die häufigsten scheinen, steht dieselbe der zweiten Nebenaxe in

Digitized by Google

der Gröfse am nächsten, wodurch flache Tafeln gebildet werden, in deren Begränzung die vordere schiefe Endfläche der Hauptaxe vorzugsweise entwickelt ist; die hintere schiefe Endfläche der Hauptaxe nur ganz untergeordnet auftritt und die vierseitige (rhombische) Säule der Hauptaxe, nebst der graden Endfläche der ersten Nebenaxe die niedrige schiefe Tafel sechsseitig begränzt.

In der zweiten Varietät, den Epidot ähnlichen Formen, nähert sich die erste Nebenaxe, in Hinsicht ihrer absoluten Ausdehnung, der Hauptaxe, und beide werden von der Richtung der zweiten Nebenaxe bedeutend übertroffen. Dadurch entstehen säulenähnliche Formen in der Richtung dieser zweiten Nebenaxe, die von der vordern und hintern schiefen Endfläche der Hauptaxe zugeschärft werden. Die hintere schiefe Endfläche ist deutlich, die vordere schwächer in der Richtung der zweiten Nebenaxe gestreift. Aufserdem zeigt die letztere deutliche strahlenförmige Unebenheiten, Anschüsse und Auflagerungen der Krystallmasse, die sich durchgängig unter denselben Winkeln treffen, unter welchen die vordere schiefe Endfläche die Säule der Hauptaxe schneidet.

Die frischen Krystall- und Bruchflächen zeigen einen Glasglanz, der dem des Selenits vergleichbar ist, und der auf der graden Endfläche der ersten Nebenaxe fast in Perlmutterglanz überzugehen scheint, auch auf der vordern schiefen Endfläche dahin neigt. Der Bruch ist fein muschelig; in der Richtung der vordern schiefen Endfläche und der Säule der Hauptaxe ist ein undeutlicher Blätterdurchgang angedeutet. Nach kurzer Berührung mit der Luft verliert sich der Glanz der Bruch- und Krystallflächen und verwandelt sich durchgängig in einen perlmutterähnlichen Seidenglanz, der am entschiedensten seidenartig auf den beiden schiefen Endflächen der Hauptaxe wird, der Streifung parallel der zweiten Nebenaxe entsprechend.

Digitized by Google

Die Säulenflächen der Hauptaxe: a : b : ∞ c schneiden einander unter einen Winkel von 118½°. Die vordere schiefe Endfläche: a : ∞ b : c trifft mit der graden Endfläche der ersten Nebenaxe: a : ∞ b : ∞ c unter einem Winkel von 116½° zusammen. Die hintere schiefe Endfläche bildet mit der vordern schiefen der Hauptaxe in der Endkante parallel der zweiten Nebenaxe einen Winkel von 138½°. Darnach schneiden sich die Seiten der niedrigen Tafel der ersten Varietät in den beiden, in der Richtung der zweiten Nebenaxe einander gegenüberliegenden Kanten unter 118½°, in den vier übrigen unter 120¾°. — Die Seiten der unregelmäfsigen sechsseitigen Säule der zweiten Varietät unter Winkeln von 116½°, 138½° und 105°.

Ueber einige Eisenpräparate;

von Dr. *Fr. Mohr.*

(Artikel: *Ferrum* der Pharm. univers.)

Die leichteste Darstellung des krystallisirten wasserhaltigen Eisenchlorids besteht darin, dafs man reinen Blutstein (Lap. Haematites) mit käuflicher roher Salzsäure im Sandbade digerirt und zuletzt kocht. Der Blutstein mufs sehr fein gepulvert seyn, alsdann wird er aber sehr leicht und reichlich aufgelöst, und man erhält sehr concentrirte Tincturen. Die durch Absetzen klar erhaltenen Flüssigkeiten werden bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz eingedampft, und dann in einer offenen Schale mit einer Glasglocke bedeckt in den Keller zum Krystallisiren hingestellt. Oft fängt die Krystallisation erst nach 4 — 5 Tagen an, sie dauert aber alsdann 6 — 8 Monate

Digitized by Google

lang, zuweilen bis zum vollständigen Gestehen der Masse. Es ist diefs ein sehr auffallendes Beispiel von Uebersehmelzung, indem die Flüssigkeit während des Krystallisirens kein Wasser mehr verliert, im Gegentheil solches noch anzieht, wenn es hinzugelangen kann. Die krystallisirende Lauge, so wie nachher die festen Krystallkrusten hauchen wasserleeres salzsaures Gas aus. Man kann nach der angeführten Methode viele Pfunde des krystallisirten wasserhaltigen Eisenchlorids fast kostenfrei darstellen. Die Oxydation durch Salpetersäure wird vermieden, welche sonst der unangenehmste Theil der ganzen Arbeit war. Der Blutstein liefert ein chemisch reines Präparat. Das krystallisirte Eisenchlorid dient zur Darstellung sehr vieler Eisenpräparate, weshalb dafür eine sichere und leichte Darstellungsweise aufgesucht wurde. In diesem Zustande hat es eine so bestimmte Zusammensetzung, wie sogleich nachgewiesen werden soll, dafs sein Eisengehalt eben so scharf bestimmt werden kann, als im grünen Vitriol oder andern nicht zerfliefslichen Eisensalzen. Man verwahrt es in weithalsigen Gläsern, die mit Glaspfropfen verschlossen sind, auf.

Dieser Körper eignet sich zuerst zur Darstellung des wasserleeren sublimirten Eisenchlorides. In einer Retorte (oder Medicinglase) wird das Salz zuerst zum Schmelzen gebracht, wobei das Wasser anfängt zu entweichen, und bei allmählig steigender Hitze sublimirt. Man sieht die krystallinischen Flitter im Glase umhertreiben, und befördert ihre Condensation durch Ueberstülpen eines kalten hessischen Tiegels, wenn man ein gerades Glas angewendet hat.

Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dafs eine bedeutend geringere Menge basisches Salz zurückbleibt, als wenn man die saure Auflösung unmittelbar zur Trockne eindampft. Ein Theil des Salzes wird jedoch immer zersetzt.

Der Liquor Ferri muriatici oxydati der Preufsischen Pharmacopöe ist ein sehr unbestimmtes Präparat. Es wird durch

Digitized by Google

Kochen von 4 Theilen rothem Eisenoxyd (gewöhnlich schwefelsäurehaltig) mit 16 Th. Salzsäure dargestellt, und zuletzt durch Eindampfen bis zum richtigen spec. Gewichte concentrirt. Dieses Präparat enthält sehr viel freie Säure, und dennoch ist selten die ganze Menge des angewendeten Eisenoxydes gelöst worden. Man erhält dasselbe in der bestimmtesten Zusammensetzung, wenn man 2 Theile des krystallisirten wasserhaltigen Eisenchlorids in 1 Theil destill. Wasser auflöst, wobei nicht filtrirt wird, wenn das Salz rein ist. Diese Auflösung hat einen so bestimmten Gehalt an Chlor und Eisen, wie die Bestandtheile nur immer bei Kochsalz oder Salpeter bekannt seyn können.

Zur Darstellung des eisenhaltigen Salmiaks wendet man ebenfalls am besten dieses Präparat an, weil es keine freie Säure enthält, und fester Zusammensetzung ist. Man löse den Salmiak in der geringsten Menge Wasser auf, füge das Chlorid ($\frac{1}{12}$) hinzu, und dampfe bei gelinder Wärme unter beständigem Rühren zur Trockne ein. Die Farbe und die Mischung des Präparates ist immer dieselbe. Die Krystallisation ist sehr unzweckmäfsig, weil man dadurch, gerade umgekehrt wie in den meisten Fällen, ein ganz unbestimmtes Präparat erhält. Die nacheinander folgenden Anschüsse sind an Farbe verschieden, und was in der Mutterlauge bleibt, weifs man gar nicht. Wenn Salmiak und Eisenchlorid rein waren so ist das sicherste, wenn beide in den angewendeten Verhältnissen im Präparate bleiben, und weder durch Krystallisation ungleich vertheilt, noch durch eine unbestimmte Menge Mutterlauge vermindert werden.

Die von Preufs*) angegebene Methode den Aethiops martialis durch Kochen von Eisenoxydhydrat mit Eisenfeile darzustellen, ist in jeder Beziehung vorzüglich. Erstlich lie-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 96.

Digitized by Google

fert sie ein Präparat, welches vollkommen bekannt, und allgemein angewendet ist, nämlich genau den Lemery'schen Aethiops, obschon auf eine viel zweckmäfsigere Weise dargestellt. Bei der Lemery'schen Methode bildet sich zuerst auch Eisenoxydhydrat und nachher Eisenoxyduloxyd durch die Reaction des freien Eisens auf das gebildete Oxyd. Allein die ganze Operation dauert aufserordentlich lange, weil der Sauerstoff nur allmählig ans Eisen gelangen kann. Ist die Feile mit Wasser bedeckt, so geschieht fast nichts, trocknet sie ab, so blüht sie gelb aus. Zum anderen müssen bei der Lemery'schen Methode grofse Mengen von Eisenfeile verwendet werden; Geiger verlangt über 8 Pfund, die neue französische Pharmacopöe sogar 12 Kilogramme. Alle diese Schwierigkeiten sind durch die Methode von Preufs vollkommen gehoben, man kann eben so leicht 1 Unze in Arbeit nehmen, wie 8 Pfund, und kann die Operation durch Kochen beliebig beschleunigen. Bei gröfseren Mengen wendet man vortheilhaft gufseiserne Kessel an. Hr. Preufs hält das Präparat für Eisenoxydul, es ist jedoch Oxydoxydul,*) ebenso wie Wöhler's Präparat; diefs geht daraus hervor, dafs die salzsaure Auflösung mit Ammoniak schwarz und nicht weifs gefällt wurde, ferner, weil es beim Trocknen an der Luft sich nicht höher oxydirt. Der blaue Niederschlag, welchen Hr. Preufs mit Cyaneisenkalium erhielt, ist demnach nicht zufällig, auch zeigt er keine Verunreinigung an, sondern er wird jedesmal statt finden müssen. Auch dieses Präparat kann man am leichtesten aus dem Eisenchlorid darstellen, indem man das Oxyd mit Kali oder Ammoniak fällt, durch Abgiefsen mehrmals aussüfst, und nun unmittelbar das Kochen mit der Eisenfeile eintreten läfst.

---

*) Was auch schon von Wöhler (Annal. Bd. XXVIII. S. 92) gefunden wurde. D. Red.

Digitized by Google

Um jedoch die quantitativen Verhältnisse des in dem wasserhaltigen Eisensalze enthaltenen trocknen Chlorids zu kennen, mufs man seine Zusammensetzung wissen, von welcher ich jedoch nirgend eine Angabe finde. Da viele Pharmacopöen noch immer das sublimirte Eisenchlorid anwenden, so mufste das Verhältnifs desselben zum krystallisirten ermittelt werden, und etwa auch, ob das Chlorid im wasserhaltigen Salze mit dem wasserleeren übereinstimme, oder ob es vielleicht ein saures Salz wäre. Zu diesem Zwecke wurde eine genau gewogene Menge deutlicher Krystalle des wasserhaltigen Eisenchlorides (3,92 Grm.) in Wasser gelöst, das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt, das Chlor aus dem Filtrat mit Salpetersäure und Silbersalpeter gefällt. Nach bekannten Methoden wurde erhalten 1,165 Eisenoxyd und 6,185 Chlorsilber. Diese Quantitäten entsprechen 0,807 Eisen und 1,5384 Chlor, so dafs der Wassergehalt 1,575 beträgt. Berechnet man diese Resultate, so erhält man die Formel $Fe_2 Cl_6 + 12$ aq., und die Richtigkeit derselben erhellet aus folgender Vergleichung:

	gefunden in 100 Th.		berechnet
Eisen	20,586	—	20,224
Chlor	39,234	—	39,508
Wasser	40,180	—	40,268

Man ersieht daraus, dafs das im wasserhaltigen Salze enthaltene Chlorid vollkommen mit dem sublimirten identisch ist, und, dafs es demnach durchaus überflüssig ist, zu irgend einem pharmaceutischen Zwecke, wobei zugleich Wasser hinzukommt, das mühsam darzustellende sublimirte Chlorid anzuwenden. Der Wassergehalt des krystallinischen Salzes ist $\frac{2}{5}$ vom ganzen Gewicht oder 3 Theile des sublimirten Chlorids sind gleich 5 des wasserhaltig krystallisirten zu setzen.

Digitized by Google

Sublimirte Benzoesäure.

von *Demselben.*

(Artikel: *Flores Benzoes* der Pharm. univers.)

Seit die Darstellung der Benzoesäure im chemisch reinen Zustande eingeführt worden ist, hat dieses Mittel an Ruf und Anwendung verloren. Seine Wirkung wird meistens als unzuverlässig angegeben. Die neue französische Pharmacopöe hat wiederum die sublimirte Benzoesäure allein aufgenommen, und hierin einen richtigen Tact bekundet. Es ist nicht mehr um die Methode zu thun, das meiste Produkt, sondern ein brauchbares zu erhalten. Sie sagt, die Säure wäre zuweilen ganz weifs, meistens aber gelblich, und immer sehr stark riechend, und nur in diesem Zustande dürfe man sie zur medicinischen Anwendung ziehen. Allein auch die sublimirte Benzoesäure wird in sehr verschiedenem Zustande erhalten, und es ist bekannt, dafs die ersten Blumen immer weifs, die letztern aber gelblich sind. Es war bei dem Artikel Flores Benzoes der Pharm. universalis ein Verfahren nothwendig, welches leicht auszuführen sey, immer dasselbe Produkt liefere, und wo möglich auch öconomisch und nicht unangenehm sey. Die neue franz. Pharmacopöe gibt an, dafs man das Benzoeharz mit einem gleichen Gewichte feinen Sandes vor dem Eintragen vermischen solle, und diese Operation in einem flachen Gefäfse vorgenommen werden müsse, welches mit einem nicht glasirten ähnlichen Gefäfse, wie etwa ein umgekehrter Blumentopf bedeckt sey. Der Zusatz unglasirt ist sehr wesentlich, weil sich sonst die Blumen immer losreifsen, und wiederholt sublimirt werden. Der Zusatz von Sand *ist* nicht nothwendig, auch nicht vortheilhaft, im Gegentheil erhält man durch denselben viel leichter brenzliche Produkte

Digitized by Google

und zwar in einem unbestimmten Grade, weil die Bedingungen des Olei laterícii gegeben sind. Nach mehreren Versuchen wurde das folgende Verfahren als vollkommen tadelfrei erkannt. Das untere Gefäfs ist ein runder flacher gufseiserner Topf, von etwa 8 bis 9 Zoll Durchmesser und 2 Zoll hohen Wänden. Auch kann man aus Schwarzblech denselben leicht verfertigen lassen. Auf den Boden wird ungefähr 1 Pfund Benzoeharz oder weniger, gröblich gestofsen, gleichmäfsig vertheilt. Ueber die Oeffnung des Topfes wird ein Blatt lockeres Löschpapier gespannt und über die Ränder des Topfes mit Kleister festgeklebt. Nun stellt man einen Hut von dickem Packpapier darüber, welcher ziemlich genau über die Ränder des Topfes schliefst, an keiner Stelle eine Oeffnung hat, und der ebenfalls mit Pappe zusammengefügt ist. Er wird mit einer Schnur fest an den flachen Topf angebunden. Den Zweck einer gleichmäfsigen Vertheilung der Wärme erhält man am sichersten in der Art, dafs man zuerst eine gröfsere Metallplatte auf einen Dreifufs legt, darauf etwas Sand schüttet, und auf diesen den Sublimirtopf fest aufstellt. Man gibt nun gelindes Kohlenfeuer ungefähr 3 bis 4 Stunden lang, indem von der Regelmäfsigkeit und Langsamkeit der Operation die Güte des Produktes abhängt. Die untergelegte Platte bewirkt aufser der Wärmevertheilung, dafs der aufsteigende Zug des Feuers den Papierhut nicht berühre. Wenn die Operation vollendet ist, so läfst man vollkommen erkalten, dreht nun den ganzen Apparat um, bindet die Schnur los, und hat nun die schönsten Benzoeblumen in dem Hute liegen. Aus diesem Grunde ist auch die Hutform, von der Gröfse und Gestalt eines gewöhnlichen Männerhutes einem Papierkegel vorzuziehen. Die wesentlichsten Vortheile dieser Methode bestehen in dem übergezogenen Löschpapiere, wodurch die Dämpfe der Benzoesäure hindurchdringen müssen. Man hat sich überzeugt, dafs man diefs Papier durchaus nicht zu durchlöchern gebrauche, son-

Digitized by Google

dern das lockere Gewebe genügt allein. Bei diesem Durchgange setzen die Benzoeblumen ihr stinkendes und färbendes Oel fast ganz ab; sie erscheinen blendend weifs, riechen stark aber angenehm nach Benzoe, und das Papier ist stark von dem Brenzöle gefärbt. Ferner verhindert das Papier, dafs die sublimirten Blumen nicht mehr zurück in den Harzkuchen fallen können, wodurch sonst eine immer wiederholte Sublimation und endliche Zersetzung stattfindet; endlich schützt das Papier die schon verdichteten Benzoeblumen vor dem Einflufs der strahlenden Wärme des Bodens, so dafs die Condensation mit der gröfsten Leichtigkeit geschieht, wefswegen auch gar keine Oeffnung in dem Papierhute angebracht ist. Die französische Pharmacopöe sagt, man müsse sich an der Art, wie die Dämpfe entweichen über die Leitung des Feuers belehren. Dieses ist hier ganz überflüssig, selbst eine etwas unvorsichtige Heitzung schadet nicht, weil der Hut immer von aufsen abgekühlt ist, und immer gegen den erhitzten Boden ebenfalls geschützt ist. Die Ausbeute an sublimirten Blumen ist immer geringer wie bei der Scheele'schen Methode, man erhält gewöhnlich 4 pCt., genau wie es die franz. Pharmacopöe angibt.

Ueber die Zersetzung des Amygdalins durch Emulsin;

von Dr. *R. D. Thomson* und *F. Richardson*.

Wir haben, in der Absicht zur Aufklärung dieses Gegenstandes beizutragen, mit der Untersuchung des wesentlichen Bestandtheils der süfsen Mandelmilch, des *Emulsins*, begonnen. Das Emulsin wurde auf folgende Weise dargestellt:

Digitized by Google

Süfse Mandeln wurden, unter allmähligem Zusatz von etwas Wasser in einem Mörser zu einer milchigen Flüssigkeit zerrieben und diese dann mit dem vierfachen Volum Aether tüchtig durcheinander geschüttelt, um eine innige Mischung zu erhalten. Auf dem Boden des gut verschlossenen Gefäfses lagerte sich nach und nach eine klare Flüssigkeit ab, welche nach 3 Wochen mittelst eines Hebers abgelassen und filtrirt wurde. Zu der einen Hälfte der klaren Auflösung wurde eine grofse Quantität Alkohol gegossen, welcher eine reichliche Abscheidung von Emulsin in weifsen Flocken, bewirkte. Aus der anderen Hälfte wurde das Emulsin durch Erhitzen bis zum Siedpunkte ausgeschieden, wo es sich als flockiges Coagulum absetzte. Das mittelst Alkohol niedergeschlagene Emulsin wurde mit derselben Flüssigkeit sorgfältig gewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raume, um die Einwirkung von Wärme zu umgehen, getrocknet. Es bildete in diesem Zustande ein weifses, geschmack- und geruchloses Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Der Analyse auf gewöhnlichem Wege unterworfen, ergaben sich folgende Resultate:

I. 0,3455 gaben 0,618 Kohlensäure und 0,2445 Wasser.
II. 0,3625 — 0,5365 — — 0,2505 —

Das Verhältnifs des Kohlenstoffs zum Stickstoff war wie 3 : 1.

Hiernach hat man also:

Kohlenstoff	49,025	— 48,555
Stickstoff	18,910	— 18,742
Wasserstoff	7,788	— 7,677
Sauerstoff	24,277	— 25,026
	100,000	— 100,000.

Die Thatsache von dem Vorhandenseyn der untersuchten Substanz in den Mandeln scheint durch seine Wirkung auf Amygdalin, die, wie bekannt, der von Mandelmilch gleich

Digitized by Google

ist, festgestellt zu seyn. Nach zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Agentien, ergab sich das Verhalten des Emulsins beim Kochen mit Baryt als characteristisch. Während der ganzen Dauer des Kochens, was ohngefähr 6 Stunden währte, entwickelte sich fortdauernd Ammoniak. Durch die Auflösung wurde dann ein Strom von Kohlensäure geleitet, das Ganze filtrirt und die klare Auflösung zur Trockne verdampft. Das rückständige Salz, das reich an Baryt war, besafs einen bitteren Geschmack. Diefs führte zu dem Schlusse, dafs das Emulsin ein Amid ist, und dafs das durch Einwirkung des Baryts gebildete Salz eine Verbindung des letzteren mit einer Säure ist, welche wir *Emulsinsäure* nennen wollen. Die Beziehungen des Emulsins zu Eiweifs, Faserstoff und Käsestoff werden den Gegenstand einer späteren Untersuchung ausmachen.

Ueber einfach Jodeisen.

von Apotheker *Kerner* in Besigheim.

(Vom Verf. aus dem Correspondenzblatt des Würtemb. Apothekervereins eingesandt.)

Wie sehr die Mittheilungen von Erfahrungen über Bereitung und Eigenschaften früher offic. Präparate (die in mancher Beziehung noch näher zu erforschen seyn dürften), für die Pharmacie von Interesse sind, so wäre doch besonders wünschenswerth, auch die über neuere officinelle Präparate gemachten Erfahrungen zu sammeln, und das über dieselben Bekannte zusammen zu stellen. Chemische Handbücher und pharmaceutische Schriften werden den wissenschaftlich gebildeten Pharmaceuten, wenn ihm in der Receptur ein neues Präparat vorkommt, zwar wohl höchst selten oder nie im

Digitized by Google

Stiche lassen, allein es gibt doch Fälle, wo es nicht gleichgültig ist, welche von den Bereitungsarten zu wählen ist, indem ungleiche Bereitungsmethoden bisweilen nicht völlig gleiche Produkte liefern. In einem solchen Falle, wo noch wenig über Bereitung und Eigenschaften eines Präparates bekannt ist, wäre am wünschenswerthesten diejenige Bereitungsart zu kennen, auf welche sich die ärztlichen Erfahrungen stützen, allein auch hierüber bleibt man nicht selten im Ungewissen; dann ist, und namentlich so lange wir noch keine neue Pharmacopöe besitzen, der Apotheker den Kranken schuldig, diejenige Bereitungsart aufzusuchen, die das Präparat am reinsten liefert, und nicht etwa eine wohlfeilere, die schneller zum Ziele führt aber weniger sicher ist, vorzuziehen. Eine solche Sammlung von Erfahrungen dürfte auch gewifs dem, mit Verfassung einer neuen Pharmacopöe beschäftigten hochpreislichen Medicinal-Collegium nicht unerwünscht seyn. Als Beispiel will ich hier das Eisenjodür aufführen.

Nach Geiger's Handbuch der Pharmacie (Ausgabe 1833 und 1837) ist das krystallisirte Eisenjodür das officinelle. Ich stellte nun auf die bekannte Weise aus Eisen, Jod und Wasser die Auflösung dar und dampfte diese in einer Retorte, um sie vor höherer Oxydation zu schützen, unter Wasserstoffgas ab, wo bei öfterem Erkaltenlassen und Wiedererwärmen (was zuletzt mit einem, jedoch geringen Verluste an Jod verbunden war), endlich, nachdem die Flüssigkeit schäumte und so dickflüssig wie Oel war, eine beinahe schwarz aussehende krystallinische Masse erhalten wurde; diese in öfters erneuertem Filtrirpapier schnell ausgepreſst, lieferte grüne Kryställchen, welche augenblicklich in ein gut schliefsendes Fläschchen gebracht wurden, das man sogleich versiegelte; dessenungeachtet aber wurden doch dieselben bald feucht und schienen höher oxydirt zu werden. Nach einer Analyse von Smith besteht das krystallisirte Eisenjodür aus 63 Jod, 14 Eisen und 23 Wasser,

Digitized by Google

ist also = $FeJ_2 + 4$ aq. Wasserfrei vermochte es derselbe Verfasser nicht zu erhalten, da es sich bei der dazu nöthigen Temperatur zersetzt und Eisenoxyd zurückläfst. (Journal de Pharmacie 1835. Dec. p. 678.)

Du Menil gibt zur Darstellung des Eisenjodürs (Archiv der Pharmacie VII. p. 64.) an: das, wie bereits oben erwähnt, bereitete flüssige Eisenjodür in einer eisernen Schale über Weingeist so lange abzudampfen, bis ein Tropfen auf eine kalte eiserne Platte gebracht, erstarrt, dann die Schale sogleich vom Feuer zu nehmen, die Masse während des Erkaltens zu pulverisiren und schnell in ein Glas mit eingeriebenem Glasstöpsel zu bringen. — Das auf diese Art dargestellte Präparat ist nach meinen Erfahrungen minder rein als das krystallisirte, indem es beim Eindampfen schon theilweise zersetzt wird, was auch Anthon in B. R. VIII. p. 261 bestätigt, wo er sagt: die Eisenjodür-Auflösung in reinem, mehr tiefen als flachen Porzellangefäfse abgedampft, fing, nachdem sie dicklich geworden war, an, Joddämpfe auszustofsen, was zunahm, bis die Masse trocken geworden war. Die so erhaltene Masse war grün, etwas metallisch glänzend, hygroskopisch, nur zum Theil in Wasser löslich und roch selbst nach dem Erkalten nach Jod.

Anton Todd Thomson (in Schmidts Jahrbüchern der gesammten Medicin, Band VI. 1835. S. 235*) läfst die Lauge bei hineingelegtem Eisendraht in Glas zur Trockne abdampfen, nach dem Erkalten das Glas zerschlagen und das Präparat in höchstens 2 Unzen fassenden Gläsern aufbewahren. Er spricht ebenfalls von der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung und schlägt vor, eine Auflösung von hydriodsaurem Eisenoxydul für medicinische Zwecke aufzubewahren, die man aber, um sie gehörig zu neutralisiren, vorher mit Eisendrath kochen müsse (!?). Ueber die chemischen und physikalischen

*) Siehe die neuen Arzneimittel von Riecke, p. 220.

Digitized by Google

Eigenschaften sagt er Folgendes: Ist das Jodeisen sorgfältig bereitet, so hat es eine eisengraue Farbe, blättrigen Bruch, ist spröde und zeigt ein krystallinisches Gefüge, dem des metallischen Antimons ähnlich, nur mit dem Unterschiede, dafs es dunkler ist. Im trocknen Zustande ist es geruchlos; feucht riecht es etwas nach Jod; trocken hat es einen einfach styptischen Geschmack, dagegen ist es etwas scharf, wenn es feucht ist, ehe es mit den Geschmacksorganen in Berührung kommt. Es schmilzt bei 350° F., bei höherer Temperatur zersetzt es sich, das Jod verflüchtigt sich und das Eisen bleibt im Oxyd-Zustande zurück. Es löst sich in jedem Verhältnisse im Wasser auf, und geht dann schnell in Oxyd über. Die Auflösung wechselt hinsichtlich der Färbung zwischen einem dunkeln Grünlichbraun bis zu einem blassen Grün mit etwas gelblichem Scheine oder vollkommener Farblosigkeit und Klarheit. Letztere Beschaffenheit hat sie bei sehr sorgfältiger Bereitung, selbst wenn sie 3 Gran auf 1 Drachme enthält. Besitzt sie die Stärke, in der sie für medicinische Zwecke am geeignetsten ist, so mufs sie jedenfalls fast farblos, höchstens blafsgrünlich gelb, durchsichtig, ohne Sediment, geruchlos seyn und einen styptischen Geschmack ohne Schärfe besitzen. Zersetzt wird sie durch Chlor, Mineralsäuren, Mekonsäure (also auch Opiumextract und Opiumtinktur), Gallussäure und Gerbstoff, reine und kohlensaure Alkalien, verschiedene Metallsalze, ferner durch Aufgüsse von Digitalis, Belladonna, Hyoscyamus, Taback, stärkmehlhaltigen Substanzen u. s. w., worauf bei ärztlichen Verordnungen zu achten ist. — Die Dosis, in der das Jodeisen gereicht wird, ist innerlich 3 — 4 Gran 2 — 3mal täglich, äufserlich wird es in Klystieren, Einspritzungen und Bädern zu $\frac{1}{2}$ Unze und mehr angewandt. Thomson nahm selbst einmal 10 Gran und empfand unmittelbar darauf ein Gefühl im Epigastrium mit mehreren Stunden anhaltendem Uebelseyn und leichtem Kopfweh.

Digitized by Google

Durch Zusammenreiben von Eisen und Jod mit etwas Wasser befeuchtet, wie bei der Darstellung des einfach Jod-Quecksilbers verfahren wird, so wie durch Zusammenschmelzen von Jod und Eisen erhielt ich Verbindungen, die ebenso unhaltbar waren als die bereits erwähnten.

Aus dem Abgehandelten geht nun hervor, dafs, da durch alle bis jetzt bekannte Methoden kein haltbares Produkt geliefert wird, es am sichersten ist, dasselbe jedesmal, wenn es verordnet wird, ex tempore zu bereiten. Da nach oben erwähnter Analyse von Smith 63 Jod 100 krystallisirtes Eisenjodür liefern, so hätte man etwa (da 63 : 100 :: 1 : 1,588), wenn 3 Gran desselben verordnet werden, 2 Gran Jod und 1 Gran Eisenfeile mit etwas Wasser in ein Gläschen zu bringen, dieses dann nöthigenfalls über der Weingeistlampe zu erhizzen und von dem überschüssigen Eisen zu decantiren; in Pulverform das Präparat zu verordnen, ist ohnedies unpassend, da es so leicht Feuchtigkeit anzieht; soll es in Pillen gegeben werden, so ist die decantirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade schnell hinreichend verdunstet.

Auf die Weise bekommt der Kranke nie ein verdorbenes, sondern ein stets gleichförmig bereitetes Arzneimittel, und der Arzt kann mit mehr Gewifsheit aus den bei dem Kranken beobachteten Symptomen seinen Schlufs ziehen.

Proto-Joduretum Ferri cum Saccharo Lactis; von *Demselben.*

Veranlafst, durch einige Aeufserungen meiner werthen Herren Kollegen, über obigen Aufsatz, den ich der Kreis-Versammlung in Vaihingen vortrug, stellte ich über denselben Ge-

Digitized by Google

genstand aufs Neue Versuche an, die mich zu einem Resultate führten, das nichts zu wünschen übrig läfst.

Eisenjodürflüssigkeit für sich im Wasserbade abgedampft, wurde braun, ohne jedoch den starken Jodgeruch zu verbreiten, wie die auf sämmtliche oben angegebene Methoden dargestellte Verbindungen; über Nacht stehen gelassen, zerfloſs es, unter Abscheidung von Eisenoxyd und Jod, gänzlich.

Aus frisch bereiteter Eisenjodürflüssigkeit, der auf 1 Th. Jod 9 Th. Zucker zugesetzt wurden, erhielt man durch Abdampfen auf dem Wasserbade eine hellgelbe zähe Masse, die sich wie Tart. boraxat. ausziehen liefs, und nicht die mindeste Zersetzung erlitten hatte. Dieses Proto-Joduretum ferri saccharatum läfst sich nun zwar ziemlich gut, noch warm in dünne Kuchen ausgezogen, in gut verschlossenen Gläsern aufbewahren, allein wenn man es in Pulver zerreiben will, um es so aufzubewahren, wird es schnell feucht. Daher versuchte ich folgende Methode, die zweckmäfsiger ist.

Ein Th. Jod und 4 Th. Wasser werden in eine Abdampfschale gebracht, unter Umrühren nach und nach $\frac{1}{2}$ Th. Eisen zugesetzt, erwärmt und nachdem die Flüssigkeit die braunrothe Farbe mit der einer grünlichen vertauscht hat, filtrirt, der auf dem Filter bleibenden noch 2 Th. Wasser nachgegossen, der Lauge 3 Th. Milchzucker zugesetzt und auf dem Wasserbade so lange verdampft, bis die Masse eine zähe Pillen-Consistenz angenommen hat, hierauf in dünne Platten gedrückt und mit noch weiteren 2 Th. Milchzucker verrieben (so dafs also auf 1 Th. in Arbeit genommenes Jod 5 Th. Zucker kommen), und schnell in wohlverschlossenen Gläschen aufbewahrt.

Aus den Reactionen, die mit dem Proto-Joduretum ferri saccharat. angestellt wurden, ergab sich, dafs man auf angegebene Weise ein reines Oxydulsalz erhält, nur mufs man sich hüten zum weitern Austrocknen des Präparates, dasselbe in dem Walchner'schen Trocken-Apparate zu er-

Digitized by Google

hitzen, wo es bald eine graue Farbe annimmt, was auf eine Zersetzung hindeutet. Ferner fand ich, dafs selbst durch mehrtägiges Stehen das Präparat keine Veränderung erleidet, so wie auch, dafs der Zuckerzusatz die Fällung des Eisens durch Kali und Ammoniak verhindert, wie diefs, nach den Erfahrungen von H. Rose, vorauszusehen war.

Ueber eine neue in dem Sabadillsamen enthaltene Säure;

von *E. Merck.*

Ich habe mich durch vielfältige Beobachtungen überzeugt, dafs in dem Sabadillsamen, aufser den bereits bekannten Körpern, noch mehrere neue höchst interessante Stoffe enthalten sind. Einen derselben gelang es mir, so rein und in solcher Quantität darzustellen, dafs er in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Liebig in Giefsen durch Hrn. Prof. Schrötter analysirt und seine Formel bestimmt werden konnte, wonach sich derselbe als eine neue eigenthümliche Säure erwies. Man erhält diese Säure, welche ich *Veratrumsäure* nennen will, sehr leicht, wenn man, Behufs der Darstellung des Veratrins nach Couerbe's Methode, den Sabadillsamen mit Weingeist u. Schwefelsäure erschöpft, die erhaltene geistige Tinktur mit Kalkhydrat versetzt und von der filtrirten Flüssigkeit den Weingeist abdestillirt. Die wässerige Flüssigkeit, welche bei dem Rückstand über dem ausgeschiedenen Veratrin sich befindet, enthält nunmehr die neue Säure in Verbindung mit Kalk, und braucht nur mit Schwefelsäure übersättigt zu werden, um die Säure auszuscheiden, welche, wenn die Flüssigkeit gehörig concentrirt war, nach wenigen Stunden herauskrystallisirt. Bisweilen ist es nothwendig, die Lauge zur Hälfte zu verdunsten und nach dem

Digitized by Google

Zusatz der Schwefelsäure noch einige Zeit in der Hitze zu erhalten, um den sich ausscheidenden Gyps zu entfernen, doch darf die Concentration nicht zu weit getrieben werden, indem alsdann die Klebrigkeit der Lauge das Krystallisiren der Säure erschwert. Die erhaltenen Krystalle lassen sich durch mehrmaliges Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in kochendem Weingeist und Behandeln mit kalkfreier Thierkohle vollkommen reinigen und stellen in diesem Zustand farblose feine Spiefschen oder vierseitige Säulen dar, je nachdem sie aus einer concentrirten oder verdünnten Lösung erhalten wurden. Die Säure röthet feuchtes Lackmuspapier, ist unlöslich in Aether und löslich in Weingeist, von welchem sie in der Hitze weit weniger erheischt als in der Kälte. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, leichter löslich in kochendem, woraus sie sich nach dem Erkalten als ein weifses krystallinisches Pulver wieder ausscheidet. Mit den Alkalien geht sie Verbindungen ein, welche in Wasser und Weingeist löslich sind; ihre Verbindungen mit Kali und Natron sind leicht löslich im Wasser, krystallisirbar, nicht zerfliefslich. Salpetersaure Silber- und essigsaure Bleilösung bringen in der concentrirten Lösung des veratrumsauren Ammoniaks, weifse Niederschläge hervor, welche sich jedoch auf einen Zusatz von Wasser oder Weingeist wieder vollkommen lösen.

Rauchende conc. Schwefelsäure und Salpetersäure von 40° B. scheinen nicht zerstörend auf die Säure zu wirken, bringt man dagegen einige Krystalle derselben in eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, so färben sie sich nach kurzer Zeit schön gelb.

Ueber der Weingeistlampe vorsichtig auf Platinblech erhitzt, verlieren die Krystalle ihr Wasser, werden mattweifs, schmelzen zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigen sich ohne Verkohlung. Stellt man diesen Versuch in einer Glasröhre an, so legen sich die Dämpfe an dem kälteren Theil

Digitized by Google

derselben als ein krystallinischer Sublimat an. Ein Streifen feuchtes Lackmuspapier, in die Röhre während der Sublimation gebracht, wird stark geröthet. Diese Eigenschaft, sich zu sublimiren, ist die einzige, welche die neue Säure mit derjenigen gemein hat, welche die Herren Pelletier und Caventou in dem Sabadillsamen fanden, und die demnach nicht mit der von mir entdeckten Säure verwechselt werden darf.

Analyse der Veratrumsäure;

von *A. Schrötter*, Professor in Grätz.

0,5 Grm. trockene krystallisirte Veratrumsäure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd

1) 0,247 Wasser
1,070 Kohlensäure.

Die Verbrennung fand indefs nicht vollständig statt, wie der Kohlenanflug am oberen Theile der Röhre erkennen liefs, es wurden daher wieder 0,5 Grm. Säure, aber diefsmal mit chromsaurem Bleioxyd, verbrannt. Man erhielt

2) 0,254 Wasser
1,084 Kohlensäure.

Da bei der zweiten Verbrennung die Austrocknung mit der Pumpe nicht vorgenommen wurde, so schien es am zweckmäfsigsten, den Wassergehalt der ersten, und die Kohlensäure der zweiten Analyse als richtig anzunehmen. Es ergibt sich hieraus die Zusammensetzung der Veratrumsäure wie folgt:

Kohlenstoff	59,95
Wasserstoff	5,49
Sauerstoff	34,56
	100,00.

Digitized by Google

Die Verbrennung des Silbersalzes der Säure für sich, gab in zwei Versuchen folgende Resultate:

I. 0,3625 veratrums. Silberoxyd liefsen 0,1345 Silber zurück.
II. 1,1585 „ „ „ 0,4315 „ „

Aus dem Mittel dieser Resultate folgt, dafs 100 Theile veratrumsaures Silberoxyd aus

60,705 Veratrumsäure
39,924 Silberoxyd bestehen.

Nimmt man nun an, dafs die krystallisirte Säure 1 Atom Wasser enthielt, was der trockenen als Basis dient, so ist

das Atomgewicht der letzteren gleich 2184,2
„ „ „ ersteren aber 2296,7.

Das zu diesen Versuchen verwendete Silbersalz wurde erhalten, indem die Säure in Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt war, bei sehr gelinder Wärme gelöst, und durch concentrirtes salpetersaures Silberoxyd in Gestalt eines weifsen voluminösen Niederschlages gefällt wurde. Da das veratrumsaure Silberoxyd in einem Ueberschusse von Ammoniak leicht löslich ist und auch durch kochendes Wasser gelöst dabei aber zersetzt wird, so mufs man bei der Darstellung desselben mit einiger Vorsicht verfahren. Auch in kaltem Wasser ist das Salz nicht ganz unlöslich.

Wird die obige Analyse auf das eben gefundene Atomgewicht der Säure reducirt, so erhält man:

C	1377,06	dieſs gibt	18 At. C	welche gleich	1376 sind
H	126,10		20 — H		125
O	793,84		8 — O		800
	2297,00		1 At. krystallisirte Säure		2301.

Um zu sehen, ob das in der krystallisirten Säure angenommene Atom Wasser wirklich durch eine andere Basis vertreten werden könne, wurde das Silbersalz mit Kupferoxyd verbrannt, und dabei von 0,8 Gr. desselben

Digitized by Google

1,079 Kohlensäure
0,230 Wasser erhalten.

100 Theile trockenes Silbersalz enthalten demnach

37,294 C
3,194 H
59,512 O und Silberoxyd = { 19,588 O / 39,924 Silberoxyd.
100,000

Die trockene Säure, welche in 100 Theilen des veratrumsauren Silberoxyds enthalten ist, besteht demnach aus

C 37,294
H 3,194
O 19,588
60,076

was mit der vorhergefundenen Zusammensetzung des Silbersalzes aufs genaueste übereinstimmt. Wird diese Analyse für das Atomgewicht der trockenen Säure, nämlich für 2184 berechnet, so findet man für dieselbe:

C	1360	das ist	18 At.	C	welche 1376
H	113		18 —	H	112
O	712		7 —	O	700 geben
	2188		1 At. trockne S.		2188.

Die Formel für die Säure ist darnach

$$C_{18} H_{18} O_7$$

und die krystallisirte Säure mufs als

$$C_{18}H_{18} O_7 + H_2O$$

betrachtet werden.

Digitized by Google

Tinctura ferri acetici aetherea;

von *C. E. Janſsen.*

Eines der Präparate, deren Anfertigung dem Pharmaceuten manche Schwierigkeiten darbietet, ist die Tinct. ferri acet. aeth., deren Wirksamkeit, im Vergleich mit dem trocknen Eisenoxyde, gewifs weit zuverlässiger ist, und es noch mehr seyn würde, wenn dieselbe stets von gleichem Eisengehalte anzufertigen, und von dem, dem Patienten so unangenehmen Ueberschufs an Säure zu befreien wäre.

Wie schwierig die Darstellung eines in concentrirtem Essig leicht löslichen Eisenoxydhydrats ist, weifs Jeder, der sich mit Anfertigung desselben beschäftigte, und die fast immer saure Beschaffenheit der Tinctur ist ein Beweis, dafs man ein solches nur selten erhalten habe. Auch aus den Worten der preufsischen Pharmacopöe: „In einem bestimmten Quantum concentrirten Essigs, so viel Eisenoxydhydrat zu lösen, als sich davon lösen wolle", geht, im Vergleich mit dem geforderten spec. Gew. der Tinctur deutlich hervor, dafs man bei Entwerfung der Vorschrift kein vollkommen lösliches Eisenoxydhydrat im Auge hatte. Leichter ist es immer, die Tinctur von dem verlangten spec. Gew. von 1,020 — 1,030 anzufertigen, wenn es auf eine *Sättigung* des Essigs mit Eisenoxydhydrat ankommt, denn, da ein Gemisch von 9 Th. conc. Essig (1,045) 2 Th. Alkohol und 1 Th. Essigäther schon ein spec. Gew. von 1,000 zeigt, so braucht der Eisengehalt der Tinctur nicht besonders grofs zu seyn, um das verlangte spec. Gew. derselben zu erwirken.

Folgende Versuche wurden in der Absicht, ein stets gleichförmiges Präparat zu erhalten, angestellt.

„Löst man nach Berzelius (Lehrb. d. Ch. Bd. 4. S. 394) in einer Eisenchloridlösung, frisch gefälltes Eisenoxydhydrat,

Digitized by Google

so erhält man eine klare Lösung, die nicht durch Kochen, oder Verdünnung mit Wasser, wohl aber durch Salze und sogar durch Salzsäure gefällt wird. Dieses Salz wird durch Eintrocknen unlöslich."

Dieses Salz bildet sich beim allmähligen Versetzen einer Eisenchloridlösung mit kaustischem Alkali, und löst sich nach dem Auswaschen und Pressen nur sehr unvollkommen in conc. Essig auf, und zwar um so schwieriger, je weiter man das Abtrocknen des Niederschlags fortsetzte.

Tröpfelt man in eine Eisenchloridlösung von bekanntem Eisengehalt, eine Lösung von kohlensaurem Natron, so treten folgende Erscheinungen ein: Der zuerst sich bildende Niederschlag löst sich beim Umschütteln unter Kohlensäureentwickelung wieder auf; es bildet sich das eben erwähnte basische Eisenchlorid. Noch ehe die ganze, zu Zersetzung des Eisenchlorids erforderliche Menge Fällungsmittel zugefügt ist, fällt alles Eisen heraus. Setzt man nun noch so lange kohlens. Natron hinzu, bis die Flüssigkeit anfängt alkalisch zu reagiren, so findet man, dafs man noch nahe $\frac{1}{3}$ der zur Zersetzung des Eisenchlorids nöthigen Menge dazu verwendet hat, der Niederschlag nun also ein neutrales unlösliches Doppelsalz, aus kohlens. Eisenoxydhydrat, und kohlens. Natron enthalten mufs.

Wäscht man den erhaltenen Niederschlag mit Wasser sorgfältig aus, trocknet, zerreibt ihn, wäscht nochmals aus, trocknet und glüht denselben, und wäscht nun nochmals aus, so gibt die Abwaschflüssigkeit wieder einen nicht unbedeutenden Chlorgehalt zu erkennen. Durch das Auswaschen kann dem Niederschlag also nicht alles basische Eisenchlorid entzogen werden.

Fällt man eine Eisenchloridlösung mit einer zur Zersetzung derselben gerade hinreichenden Menge kohlens. Natron, und eine gleich grofse Menge Eisenlösung mit einem bedeutenden Ueberschufs, und wäscht beide Niederschläge sorgfäl-

Digitized by Google

tig aus, so erhält man nach dem Glühen bei beiden Versuchen eine gleich grofse Menge Eisenoxyd, die aber beide noch Spuren des Fällungsmittels enthalten. Das gebildete Doppelsalz wird also durch Auswaschen wieder zerlegt.

Tröpfelt man eine Eisenchloridlösung in eine Lösung eines Alkali, oder eines kohlens. Alkali, so erhält man in beiden Fällen einen in conc. Essig schwer löslichen Niederschlag, der sich jedoch um so leichter auflöst, je länger man das Waschen fortsetzte. Immer enthält dieser Niederschlag von dem angewandten Fällungsmittel, und um so mehr, je weniger der Niederschlag gewaschen, je mehr das Fällungsmittel beim Aufhören des Eintröpfelns noch vorwaltete, und je stärker die Basis desselben war, oder vorherrschte. So gibt kaustisches Kali einen unlöslicheren Niederschlag als kohlens. Natron; letzteres einen weniger löslichen als doppelt kohlens. Kali.

Fällt man eine neutrale Eisenchloridlösung von bekanntem Eisengehalt, genau mit einer entsprechenden Alkali- oder kohlensauren Alkali-Menge, nach stöchiometrischen Verhältnissen, und tröpfelt die verdünnte Lösung des Fällungsmittels in die verdünnte Eisenchloridlösung, so treten die oben erwähnten Erscheinungen ein. Tröpfelt man aber die Eisenchloridlösung in die Lösung des Fällungsmittels, so erhält man einen nach sorgfältigem Auswaschen in conc. Essig löslichen Niederschlag.

Setzt man jedoch, indem man nach stöchiometrischen Verhältnissen fällt, die *concentrirte* Lösung des Fällungsmittels, zu einer *concentrirten* Eisenchloridlösung (von 1,290 spec. Gew.) auf Einmal unter schnellem Umschütteln hinzu, und wäscht sorgfältig aus, so erhält man einen Niederschlag, der sich leicht in conc. Essig löst.

Nimmt man den auf eben beschriebene Weise, aus einer, genau 100 Gran Eisen enthaltenden Eisenchloridlösung, gewonnenen Niederschlag, so löst er sich in 237 Gran conc. Essig (1,045) vollkommen auf. Da 47 Gran kaustisches Kali 256

Digitized by Google

Gran desselben Essigs sättigen, hierin aber 51 Gran wasserfreier Essigsäure enthalten seyn müssen, so entspricht die zu obigen 100 Gran Eisen erforderliche Menge conc. Essigs 47,2 wasserfreier Essigsäure.

Da im neutralen essigsauren Eisenoxyde mit 100 Gran Eisen 284,4 Gran wasserfreier Essigsäure verbunden sind, so enthält diese Auflösung ein Salz, welches als fünffach basisch essigsaures Eisenoxyd $= 5\,Fe_2\,O_3 + Fe_2\,O_3,\,\overline{A}_3$ betrachtet werden kann.

Dieser Liq. ferri acet. ist fast undurchsichtig, von dunkel rothbrauner Farbe, und durchaus nicht saurem Geschmack.

Wendet man zur Bereitung dieses Salzes Aetzalkalien, oder einfach kohlensaure Alkalien an, so verändert sich die damit bereitete Tinctur nach einiger Zeit auf merkwürdige Weise. Nach wenigen Tagen, oft schon nach 24 Stunden, fängt sie an, ein trübes Ansehen zu bekommen, wird nach und nach immer dicker, und gesteht zuletzt zu einer steifen Gallerte.

Nimmt man aber ein, mit doppelt oder anderthalb kohlensaurem Alkali, bereitetes, gut ausgewaschenes Eisenoxydhydrat, zur Anfertigung der Tinctur, so hält sie sich klar.

Einem, durch das Fällungsmittel verursachten Kieselerdegehalt konnte diese Wirkung nicht zugeschrieben werden, da auch ein mit ganz reinen Fällungsmitteln bereitetes Eisenoxydhydrat, eine Tinctur liefert, welche sich auf ganz gleiche Weise verändert. Da jedoch das Eisen oft Silicium enthält, so wäre es möglich, dafs hiedurch die Gerinnung herbeigeführt würde. Aus dem folgenden wird aber hervorgehen, dafs dieser Erscheinung eine ganz andere Ursache zum Grunde liege.

Fällt man durch doppelt kohlensaure Alkalien das Eisenoxyd aus verdünnten Lösungen, so bekommt man einen hellbraunen Niederschlag, der sehr viel Kohlensäure enthält, und sich nur durch Erhitzen in conc. Essig löst, indem die Kohlensäure erst ausgetrieben werden mufs. Durch das Erhitzen

Digitized by Google

bildet sich eine steife, gallertartige Masse, die erst in dem Verhältnifs, wie die Kohlensäure nach und nach entweicht, wieder flüssig wird. Wird die Erhitzung zu weit getrieben, so scheidet sich Eisenoxyd ab, welches erst durch einen Ueberschufs von conc. Essig wieder aufgelöst wird.

Ganz gleich verhält sich ein mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak erhaltener Niederschlag.

Versucht man, aus dem frisch gefällten Eisenoxydhydrate die Kohlensäure durch Erwärmen auszutreiben, oder arbeitet man beim Fällen mit erhitzten Lösungen, so bekommt man, entweder weil das Eisenoxydhydrat sein Hydratwasser verliert, oder, weil es in einen andern Aggregatzustand übergeht, ein in conc. Essig sehr unvollkommen lösliches Eisenoxyd.

Fällt man mit doppelt kohlens. Alkalien nach stöchiometrischen Verhältnissen, und setzt nun noch einen Ueberschufs hinzu, so verbindet sich derselbe nicht mit dem Niederschlag.

Versucht man, sich das zu Anfang erwähnte basisch salzsaure Eisenoxyd auf die beschriebene Weise zu bereiten, so kommt man durch Lösen des Eisenoxydhydrats in der Kälte nur sehr langsam zum Ziele.

Durch Erhitzen aber erhält man eine gesättigt braune Lösung desselben, die durch Kochen, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von conc. Essig nicht verändert, durch Eisenoxydhydrat, eine sehr geringe Menge Chlorkalium, kohlens. oder essigs. Alkali aber, in Form einer Gallerte gefällt wird, die sich nicht in Wasser, wohl aber in einem Ueberschufs von conc. Essig wieder löst. Da bei der Fällung des Eisenoxydhydrates dieses basische Eisenchlorid mehr oder minder mit in den Niederschlag eingeht, so könnte man demselben das Gerinnen der Tinctur zuschreiben, obgleich es unerklärlich bliebe, wie ein so geringer Gehalt daran, eine so wesentliche Veränderung hervorzurufen im Stande sey. Doch kommt diese Erscheinung hievon so wenig, wie von einem Kieselerdegehalt.

Digitized by Google

Nimmt man eine Lösung des basisch essigsauren Eisenoxydes für sich, oder in seiner Verbindung mit Alkohol und Essigäther, so verhält sie sich dem eben erwähnten Salze ganz ähnlich. Mit essigsauren Alkalien wird sie entweder augenblicklich in eine Gallerte verwandelt, oder sie bekommt ein trübes Ansehen, und gesteht nach einiger Zeit, je nachdem man mehr oder weniger essigsaures Alkali hinzufügte. Die durch einen geringen Zusatz sich bildende Gallerte löst sich vollkommen in Wasser wieder auf; ein sicherer Beweis, dafs dieselbe nicht aus gefällter Kieselerde besteht. Setzt man eine gröfsere Menge des essigsauren Alkali hinzu, so lagert sich das basisch essigsaure Salz, aus der mit Wasser verdünnten Lösung in Flocken ab; die sich aber, nachdem sie rein ausgewaschen sind, in Wasser ohne Rückstand wieder auflösen.

Durch Zusatz von concentrirtem Essig löst sich die Gallerte wieder auf, jedoch bedarf sie dazu eines grofsen Ueberschufses; und die Tinctur wird unangenehm sauer, wenn man zu dem Zwecke, die Bildung des gallertartigen Niederschlags zu verhindern, dieselbe mit einem Ueberschufs von Essig versetzt.

Ein Zusatz von basischem Eisenchlorid bewirkt keine Veränderung.

Ein Gerinnen der Tinctur durch allmähliges Verdunsten der Essigsäure, oder durch Einwirkung derselben auf den Alkohol herbeigeführt ist nicht zu fürchten. In diesem Falle setzt sich ein pulverförmiger Niederschlag aus derselben ab.

Die Ursache des Gelatinirens ist also wohl nur einem Gehalte des Eisenoxydhydrates an dem zugesetzten Fällungsmittel zuzuschreiben, dessen Verbindung mit Essigsäure, das basisch essigsaure Eisenoxyd aus seiner Lösung abscheidet.

Aus den so eben angeführten Thatsachen geht die grofse Schwierigkeit hervor, ein in conc. Essig unter allen Umständen lösliches Eisenoxydhydrat zu gewinnen, dessen basisch

Digitized by Google

essigsaures Salz sich aus seiner Lösung nicht nach einiger Zeit schon wieder abscheidet. Ein nicht zu grofser Gehalt der zu fällenden Eisenlösung an Eisenoxydul ist durchaus unschädlich. Ein geringer Zusatz desselben fällt schon gar nicht mit nieder, indem sich dasselbe beim Fällen in dem kohlensäurehaltigen Wasser aufgelöst erhält.

Um ein stets lösliches Eisenoxydhydrat zu erhalten, mufs man die Anwendung der Wärme vermeiden, und die Bildung des basischen Eisenchlorids, des schwer löslichen kohlens. Eisenoxydhydrates, und des unlöslichen, aus kohlens. Eisenoxydhydrat und Alkali bestehenden Doppelsalzes, verhindern. Begünstigt wird die Bildung des ersteren durch successiven und nicht genügenden Zusatz des Fällungsmittels zur Eisenchloridlösung; des letzteren durch ein umgekehrtes Verfahren, (Eintröpfeln der Eisenlösung in die Lösung des Fällungsmittels), oder einen Ueberschufs des Fällungsmittels, wenn nicht doppelt kohlens. Alkalien angewandt werden, in welchem Falle derselbe nicht schadet. Zudem bringt die Anwendung verdünnter Lösungen noch den Uebelstand mit sich, einen so fein vertheilten Niederschlag zu bilden, dafs dessen vollständiges Auswaschen nur sehr schwierig ist. Und gerade das sorgfältigste Aussüfsen desselben ist ein unerläfsliches Erfordernifs, damit die Verunreinigung des Niederschlags mit dem Fällungsmittel möglichst geringe ausfalle, und nicht das beschriebene Verderben der Tinctur veranlasse. Durch Fällen concentrirter Lösungen nach stöchiometrischen Verhältnissen, kann die Einmengung des Fällungsmittels zwar vermindert, doch nicht völlig vermieden werden.

Allen diesen Uebelständen zu entgehen, war ein anderes Verfahren zu Bereitung des basisch essigsauren Eisenoxydes wünschenswerth. Die Zerlegung des 5fach basisch essigs. Bleioxydes mit schwefelsaurem Eisenoxyd, schien diesem Zwecke am Besten zu entsprechen.

Digitized by Google

Zerlegt man ein Gemenge von 1 Atomgewicht Bleizucker und 5 Atomgew. feingepulverter frisch ausgeglühter Glätte, mit 6 Atomgew. schwefels. Eisenoxyd, so erhält man zwar eine Lösung des basisch essigs. Eisenoxydes mit allen oben angegebenen Eigenschaften, die aber sehr schwer vom überschüssigen Bleisalze, oder schwefels. Eisenoxyde zu befreien ist. Ein Ueberschufs des letzteren Salzes fällt aus der Lösung basisch schwefels. Eisenoxyd, eben so wie aus dem erwähnten Liq. ferri acet. Ueberschüssige Glätte oder Bleiweifs bringen sie völlig zum Gerinnen, noch ehe das schwefels. Eisenoxyd vollkommen zersetzt ist; so dafs diese Methode, abgesehen von ihrer Gefährlichkeit, noch unsicherer ist, als die folgende, die, umsichtig ausgeführt, noch das beste Resultat liefert. Uebrigens scheint die erfolgende gegenseitige Zersetzung der angeführten Salze, die, über die Zusammensetzung des basisch essigs. Eisenoxyds geäufserte Ansicht zu rechtfertigen.

Bereitung der Tinctura ferri acetici aetherea.

Man löse 4 Unzen Eisen in 16 Unzen Salzsäure (1,170) verdünne die Lösung, leite so lange Chlor durch dieselbe, bis sie nur Eisenchlorid enthält, und rauche sie bis auf 38 Unzen oder bis zu einem spec. Gew. von 1,320 ab.

Diese Lösung thue man in eine geräumige Flasche, und gieſse *auf einmal* eine abgekühlte Lösung von 22 Unzen doppelt kohlens. Kali, (*durch Kochen* in 35 Unzen Wasser gelöst) hinzu, *schüttle rasch um*, lasse das Gemenge, welches unter starker Kohlensäureentwickelung zu einer bröckelnden Masse gesteht, eine Viertelstunde ruhig stehen, und übergieſse sie mit kaltem destillirten Wasser. Sollte die Masse, was aber, wenn man genau verfährt, nicht der Fall ist, sich im Wasser lösen, so mufs man noch etwas doppelt kohlensaures Kali in *kaltem* Wasser gelöst, hinzufügen, bis sich der Niederschlag abscheidet.

Der *ausgewaschene* Niederschlag wird zum Abtröpfeln

Digitized by Google

auf Leinwand genommen, dann sorgfältig zerrieben, ausgewaschen, bis das Abwaschwasser keinen Chlorgehalt mehr zu erkennen gibt, und langsam so lange gepreſst, bis er 38 Unzen wiegt, worauf man ihn in 9 Unzen conc. Essig (1,045) durch Reiben löst. Man kann die Lösung durch gelindes Erwärmen beschleunigen, doch geht sie auch in der Kälte unter schwacher Kohlensäureentwickelung rasch von Statten.

Die Lösung wird bis zu einem Gewichte von 60 Unzen verdünnt, und zeigt nun ein spec. Gew. von 1,090. Unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, trocknet dieselbe zu einem löslichen Salze ein, $\frac{1}{4}$ der angewandten Lösung an Gewicht betragend.

9 Th. derselben mit 2 Th. Alkohol und 1 Th. Essignaphta liefern eine Tinctur von 1,040 spec. Gew.; die in jeder Unze eine, 24 Gran metallischem Eisen entsprechende Menge Oxyd, oder 45 Gran des eben erwähnten trocknen essigsauren Salzes enthält.

Wollte man nach Vorschrift der preufsischen Pharmacopöe das Oxyd pressen, bis es Papier nicht mehr näfst, und in conc. Essig so viel davon lösen, als sich lösen will, so würde man von obigem Oxyde eine Tinct. von 1,100 spec. Gew. erhalten, die in der Unze ein 50 Gran Eisen entsprechendes Quantum Oxyd enthält.

Die preufsische Pharmacopöe gibt nur ein spec. Gew. von 1,020 — 1,030 an. Um eine Tinctur von 1,025 zu erhalten, mufs man die Lösung des essigs. Eisenoxyds bis zu 73 Unzen verdünnen, dann enthält jede Unze eine 20 Gr. Eisen entsprechende Menge Oxyd. Da aber die Dosenbestimmung bei einem Gehalt von 24 Gr. Eisen leichter ist, der wahre Eisengehalt bisher schwankend seyn mufste, und die nach dieser Vorschrift bereitete Tinctur von 1,025 doch eine, von der gewöhnlichen abweichende, Menge Eisen enthält, so habe ich vorgezogen, bei Bestimmung des Eisengehaltes, das spec. Gew. der Tinctur um so viel zu erhöhen.

Digitized by Google

Genau nach obiger Vorschrift verfahren, erhält man ein immer gleiches Präparat, von rein zusammenziehendem, nicht saurem Geschmack; doch kann zur Erzielung eines guten Präparates die gröfste Sorgfalt bei der Bereitung nicht genug empfohlen werden. *)

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Mikroscopische Untersuchungen über den blauen Farbstoff (Indigo) in den Blättern von Polygonum tinctorium und die Krystalle, welche das Zellgewebe dieser Pflanze enthält;

von *Turpin.*

Der Verf. gibt zuerst die Beschreibung der botanischen Charactere und der Art des Vorkommens dieser Pflanze, welche in China einheimisch ist. Er glaubt, dafs die Cultur derselben nicht nur leicht, sondern, wenn die Menge und Beschaffenheit ihres Indigos den Erwartungen entspreche und man einfache Wege zu seiner Gewinnung auffinde, auch sehr belohnend seyn werde. Obgleich die Pflanze einen feuchten Standort liebt, so kommt sie doch auch in einem trockenen Boden fort und es ist zu erwarten, dafs die Menge des Farbstoffs in diesem Falle nicht geringer, seine Beschaffenheit aber sogar noch besser seyn werde. Die faserigen, vieltheiligen und fast

*) Durch Fällung von einer concentrirten Lösung salpetersauren Eisenoxyds (durch Auflösung von Metall in Salpetersäure von 1,35 bereitet) mit reinen oder kohlensauren fixen Alkalien, erhält man ein Eisenoxydhydrat, was sich nach dem Trocknen und Auswaschen leicht in concentrirter Essigsäure löst und zur Darstellung der Eisentinctur sich vorzüglich eignet. D. R.

Digitized by Google

auf der Oberfläche des Bodens ausgebreiteten Wurzeln gestatten, sie in schlechtem Lande anzubauen, wo etwas Anderes nicht gut gedeiht und durch die Stengelknoten, welche sehr geneigt sind, seitliche Wurzeln und neue Stengel zu treiben, wird es möglich, sie gleichzeitig durch Stecklinge und durch Samen zu vermehren.

Um über die Art, wie sich der blaue Farbstoff in dieser Pflanze vorfindet, einiges Licht zu verbreiten, hat der Verf. seine mikroscopischen Untersuchungen angestellt: Im Zellgewebe des Wurzelstocks verschiedener Arten Rhabarber, Pflanzen, die der Gattung Polygonum so nahe stehen, befinden sich zwei verschiedene Arten von Zellen, von denen die eine weifse, organisirte Kügelchen (Satzmehl) enthalten, die andern blos den gelben Saft absondern, der den Rhabarberwurzeln ihre eigenthümliche Farbe, im frischen Zustande, ertheilt. Etwas dieser Bildung analoges liefs sich auch in den Blättern von Polygonum tinctorium voraussetzen. Diefs bestätigte sich jedoch nicht, sondern es finden sich unter der Oberhaut eine grofse Menge Zellen von gleicher Art, alle angefüllt mit grünen Kügelchen, welche schon in dem noch lebenden Gewebe blau werden können, wenn es durch äufsere Einflüsse verändert oder in seiner Lebensthätigkeit geschwächt wird, wie z. B. durch allzu heftige Sonnenstrahlen oder durch das Alter. Diese Zellen sind gewöhnlich von länglicher Gestalt, manchmal aber auch oval oder sphärisch, von $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{25}$ Millim. Durchmesser, durchsichtig und ungefärbt. Die grünen Kügelchen, welche man in ihnen sehen kann, sind von verschiedener Gröfse und scheinen in ihrem Innern kleine Körner zu enthalten. Diese bestehen aus dem Farbstoff und werden in den Kügelchen als ein zuerst weifser Saft ausgeschieden, der später grün, und, wenn er mit Sauerstoff in Berührung kommt, endlich blau wird. Der Indigo ist also schon gebildet in der Pflanze vorhanden und wird nicht erst durch die Gährung

Digitized by Google

erzeugt, wie dieſs auch schon Chevreul in seiner Arbeit über den Indigo von Isatis tinctoria und Indigofera anil zu zeigen gesucht hat; im Gegentheil wird er dadurch zerstört, wenn man versäumt, sie zur rechten Zeit zu unterbrechen.

Um aus den Blättern, (denn in keinem andern Theile der Pflanze findet er sich) von Polygonum tinctorium den Indigo darzustellen, ließ Robiquet, von Hrn. Turpin veranlaßt, dieselben zerstoßen und den Saft auspressen, der, nachdem er mit Wasser verdünnt worden war, filtrirt wurde, In dem Abfiltrirten fand sich nur eine Spur von Indigo. Der Rückstand auf dem Filter hatte, mit Wasser gut ausgewaschen, die Consistenz eines Teigs, ein salbenartiges Ansehen und war von grüner Farbe. Er wurde mehrmals mit kaltem Alkohol von 22° behandelt, um das Chlorophyll zu entfernen, und, nachdem dieser nichts mehr aufnahm, der Indigo durch kochenden Alkohol von 36° ausgezogen, wovon jedoch eine große Menge erforderlich war. Beim Erkalten setzte sich der Farbstoff daraus ab. Man kann diesen auch dadurch erhalten, daß man, nach Baudrimont, die Blätter in der Wärme mit Wasser macerirt und der erhaltenen Flüssigkeit ungefähr 1 % verdünnte Schwefelsäure zusetzt.

Wegen dieser Fällbarkeit durch Schwefelsäure nimmt Baudrimont an, daß der Farbstoff in der Pflanze mit einer alkalischen Substanz verbunden sey, allein nach J. Sainte Hilaire wirkt Kalk eben so wie Schwefelsäure; darum glaubt Robiquet, daß die Wirkung der Schwefelsäure in diesem Falle vielmehr blos darauf beruhe, daß sie das Eiweiß, wodurch der Farbstoff in der Flüssigkeit suspendirt erhalten wird, coagulirt. Er stützt seine Behauptung darauf, daß, wenn man den durch Maceration erhaltenen Auszug stark genug erhitzt, um das Eiweiß daraus zu fällen, Schwefelsäure alsdann in der Flüssigkeit kaum eine leichte Trübung hervorbringt und daß es nicht möglich ist, aus den trockenen Blättern, in

Digitized by Google

denen das Eiweifs in Wasser unlöslich geworden ist, den Farbstoff durch Maceration auszuziehen.

Pelletier hat gefunden, dafs ein Blatt von Polygonum tinctorium, welches er in gelinder Wärme mehrmals mit Aether behandelte, dadurch, dafs dieser alles Chlorophyll hinwegnahm, fast weifs wurde; durch den Einflufs der Luft aber sich blau färbte und glaubt, dafs man durch dieses Verfahren vielleicht in manchen Pflanzen mit Hülfe des Mikroscops den Indigo nachweisen könne, wo er durch die grüne Materie verhüllt ist.

Zur Vergleichung des Indigo aus Polygonum tinctorium mit dem des Handels, wurde etwas davon sublimirt. Mit blosem Auge betrachtet, stellte er nun eine leichte, zerreibliche Masse von purpurrother oder violetter Farbe dar. Unter dem Mikroscop bemerkt man, dafs diese Masse, wie es Chevreul schon vom gewöhnlichen Indigo gezeigt hat, aus einer unendlichen Menge von Krystallen besteht, welche durchsichtig und azurblau in der Mitte von dunkelblauer Farbe des Indigo sind.

Der sublimirte Indigo des Handels erschien Hrn. Turpin röther und dunkler. Mit dem Mikroscope erkennt man ebenfalls dieselben Krystalle, wie beim vorigen, mit der bemerkenswerthen Verschiedenheit jedoch, dafs ihre Farbe sehr dunkel und ein Kastanienbraun ist, welches man vollkommen durch eine Mischung von Sepia und Carmin erhält.

Von den Krystallen, welche sich in den Zellen bilden.

Es ist bekannt, dafs sich, bei vielen vegetabilischen Zellgeweben, im Innern gewisser Zellen, Anhäufungen von Krystallen bilden, welche ihrer Gestalt und chemischen Natur nach bei verschiedenen Pflanzen verschieden, aber constant gleich beschaffen sind bei gewissen Arten, Gattungen und Familien.

Das Zellgewebe der Cacteen enthält prismatische Krystalle von oxalsaurem Kalke. Ganz ähnliche Krystalle finden sich

Digitized by Google

in einer grofsen Anzahl von Zellen des Zellgewebes aller Theile der Rhabarberarten und es war defshalb vorauszusehen, dafs sich dieselben, wie in allen zur Familie der Polygoneen gehörigen Pflanzen, auch in Polygonum tinctorium finden würden. In der That entdeckt man deren eine grofse Menge in dem Zellgewebe der Wurzel, des Stengels, der Blätter und besonders der Kelchblätter dieser Pflanze.

Ueber die Gewinnung von Indigo aus Polygonum tinctorium entnehmen wir noch Folgendes aus einem Briefe des Hrn. Baudrimont an Hrn. Chevreul, (Comptes rendus 2 sem. Nro. 14):

Der Saft der Blätter schimmelt an der Luft und geht in Fäulnifs über, wobei sich nur Spuren von der Gegenwart des Indigos zeigen; ein Aufgufs der Blätter läfst diesen viel deutlicher erkennen, indem die Ränder der Gefäfse, worin er enthalten ist, tief purpurblau werden.

Durch Schütteln mit Kalkwasser läfst sich nicht aller Indigo aus den Blättern abscheiden, am besten glückte folgendes Verfahren: Die Blätter der Pflanze werden mit so viel kochendem Wasser übergossen, dafs sie blofs davon bedeckt sind, nach 12 Stunden das Wasser abgegossen und dieses noch 2mal wiederholt. Nach dem letzten Aufgiefsen sind die Blätter weich, klebrig und geben fast keinen Indig mehr, Die Aufgüsse werden mit $\frac{1}{100}$ Schwefelsäure geschüttelt und an der Luft stehen gelassen. Es bildet sich zuerst ein grüner Niederschlag, der an Menge rasch zunimmt und sich stärker färbt. Nach 24 Stunden enthält die Flüssigkeit viel Indigo, den man durch Abgiefsen und Filtriren, nachdem man, um letzteres zu befördern, zum Sieden erhitzt hat, sammeln kann.

Dieser Indigo enthält, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, 15 pCt. Wasser, was er bei 50° verliert. Er bildet eine zähe, dunkelblaugrüne Masse, aus der Alkohol eine rothe und kohlensaure Alkalien ziemlich viel einer grünen Materie

Digitized by Google

ausziehen, was vielleicht Indigo ist, der noch nicht völlig durch Sauerstoff verändert war.

Obschon der so erhaltene Indigo nicht in demselben Zustande zu seyn scheint, wie der des Handels, so ist doch die Mitwirkung des Sauerstoffs unerläfslich, um ihm eine blaue Farbe zu ertheilen. Bringt man eine starke Infusion von Polygonum tinctorium in mit Kohlensäure gefüllte Flaschen, setzt unmittelbar darauf Schwefelsäure zu und verschliefst hermetisch, so erhält man niemals blauen Indigo.

Jede andere Säure hat dieselbe Wirkung, wie die Schwefelsäure, nur in sehr verschiedenem, bisweilen kaum bemerkbaren Grade.

Die Blätter des Polygonum tinctorium enthalten 2 pCt. Indigo, so wie man ihn durch Schwefelsäure erhält; diese Quantität ist sehr beträchtlich, da er namentlich viel reiner als der käufliche Indigo ist, der bis 22 pCt. unverbrennliche Materie enthalten kann.

Eine Reihe von Versuchen, fährt Hr. Baudrimont fort, führte mich auf die Vermuthung, dafs der weifse Indigo eine Wasserstoffverbindung ist und nicht desoxydirtes Indigblau; in keinem Fall kann ich der Ansicht des Hrn. Dumas beipflichten, nach welcher der Indigo mit dem Alkohol Analogie hätte; die erstere Betrachtungsweise gibt bis jetzt genügende Rechenschaft von allen beobachteten Erscheinungen. Nach der von Ihnen so sinnreich entwickelten Ansicht wäre das Indigblau ein zusammengesetzter Salzbilder, der die Rolle des Radicals oder der salzfähigen Basis spielt oder, mit andern Worten, ein Körper, der sich, sowie das Cyan, direct mit anderen Körpern, ohne Substitution verbinden kann. Der weifse Indigo wäre dann eine Wasserstoffsäure, nemlich ein Indigwasserstoff und der blaue Indigo müfste Indigstoff (indigogène) genannt werden. Dieses festgestellt, würde dann der Indigo in den Indigopflanzen als Wasserstoffsäure mit ei-

Digitized by Google

ner organischen Base oder irgend einer anderen, als Base functionirenden Materie verbunden seyn und die Schwefelsäure setzte, indem sie sich dieser Base bemächtigte, den Indigwasserstoff in Freiheit, aus welchem Indigblau entstünde durch Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit dem Wasserstoff des Indigweifses. Bei Einwirkung von Kalk entstände Indigcalcium und Wasser, unter Abscheidung der organischen Base, welche in Auflösung bliebe; das wenig beständige Indigcalcium würde, unter Einflufs des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft zersetzt. — Wenn man zur Extraction des Indigos Kalk anwendet, so mufs, nach dieser Theorie, die Luft Kohlensäure enthalten, um das Indigblau auszuscheiden. — Es wäre interessant zu wissen, ob das Indigogen sich mit Metallen verbinden kann, und mit welcher Basis der Indigwasserstoff in dem Polygonum tinctorium verbunden ist."

Hr. St. Julien theilt (Compt. rend. 2 sem. Nro. 15) die Uebersetzung einiger Stellen aus chinesischen Werken mit, welche sich auf die in China gebräuchlichen Methoden zur Gewinnung des Farbstoffes aus P. tinctorum (chinesisch: *Lán*) beziehen:

Auszug aus Thien-Kong-Khaï-we, Bd. 1. S. 50.

Alle Arten von Lân (P. tinctorium) werden aus Samen gezogen, mit Ausnahme des *Tcha-lan* (d. h. *Lán*, welches dem Theebaum gleicht). Gegen Ende des Frühlings fängt der Stengel an zu treiben. Im Juli sammelt man die Samen ein und im darauf folgenden Monat wird die Pflanze abgeschnitten um das Blau daraus zu bereiten, welches *Tien* genannt wird. Hat man viele Blätter und Stengel, so bringt man sie in ein wasserdichtes Bassin in der Erde; hat man wenig, so legt man sie in hölzerne Eimer oder in grofse irdene Töpfe, und läfst sie 7 Tage lang in Wasser maceriren. Der blaue Saft tritt von selbst aus. Auf jedes *chi* (Maafs von 10 teou oder chine-

Digitized by Google

sischen Scheffeln) des klebrigen Wassers setzt man 5 *ching* (oder $1\frac{1}{2}$ Scheffel) Kalk zu, und schlägt die Flüssigkeit sehr lange (1000mal, nach der japanischen Encyclopädie) mittelst eines Bambusrohrs. Die blaue Farbe tritt bald hervor, und nachdem die Flüssigkeit eine hinreichende Zeit gestanden hat, findet man das Blau im reinen Zustande auf dem Boden des Gefäfses. Seit einigen Jahren wird von den Bauern der Provinz *Fo-Kien* nur noch die *Tcha-Lan* genannte Art cultivirt, da sie viel ergiebiger ist, als alle anderen. — Der auf der Oberfläche der Gefäfse schwimmende Schaum wird sorgfältig gesammelt, getrocknet und heifst dann *Tien-hoa* oder Blumenblau.

Auszug aus einem andern Werk, genannt: *Kiung-fang-pou* Bd. 1. S. 21.

Vor und nach der Sonnenwende, wenn man Runzeln auf den Blättern bemerkt, ist die zur Erndte geeignete Zeit. Man läfst sie in grofsen, mit Wasser gefüllten Töpfen maceriren, und setzt auf 50 Pf. Blätter 1 Pf. Kalk zu. Am zweiten Tag wird das Wasser gelb; man schlägt und bewegt es bis sich Satzmehl bildet. Die Flüssigkeit wird alsdann blau und bald violett, worauf das Wasser abgegossen, der blaue Farbstoff gesammelt und im Schatten getrocknet wird.

In demselben Werke wird ein Verfasser citirt, welcher vorschlägt, die Stengel und Blätter zu zerschneiden und sie einige Zeit in einem Kessel mit Wasser zu kochen. Man preſst die rückständigen Blätter und Stengel ab und gieſst den blauen Saft in grofse irdene Töpfe. Man nimmt alsdann $\frac{1}{3}$ grüner Blätter von *Lân*, zerquetscht sie dreimal in einem Gefäfse, mischt sie mit dem gekochten Safte und filtrirt in ein geeignetes irdenes Gefäfs. Diese Farbe dient zum Färben von Stoffen für Kleider. Wenn man eine dunkelgrüne oder blaue Farbe oder auch eine blasse Nüance von grün oder blau haben will, so hängt dieſs von der gröfseren oder geringeren Menge des

Digitized by Google

rohen und des gekochten Saftes ab, welche der Färber zusammen verbindet.

Auszug aus dem Werk, genannt: Cheou-chi-thong-Khao, Bd. 19. S. 20.

Wenn der Saft der Stengel und der Blätter abgeschieden ist, so giefst man ihn in grofse irdene Töpfe. Im Allgemeinen nimmt man auf 10 chi (100 teou oder chin. Scheffel) Saft, $1\frac{1}{2}$ Scheffel Kalk. Die Flüssigkeit wird lebhaft mit einem Stock bewegt, und nach einiger Zeit abgegossen, um das Blau davon zu trennen, man bringt alsdann das Blau in eine kleine Grube; es hängt sich am Boden an, und wenn es eine Art dicken Teigs bildet, so nimmt man es heraus und thut es in andere irdene Töpfe. Es ist dann vollkommen zubereitet.

Auszug aus dem Werk: Pien-min-thou-trouan. Im ersten Monat des Jahrs bringt man die Samen in einen Sack und weicht sie im Wasser ein, bis sie anfangen zu keimen. Sie werden alsdann gesät und mit Dünger und Asche bedeckt. Wenn die Blätter anfangen sich zu entwickeln, werden sie mit Mistjauche begossen und haben die jungen Pflanzen ohngefähr 2 Zoll Höhe, so setzt man sie in regelmäfsige Reihen und begiefst sie wie vorher. Im 5ten und 6ten Monat, wenn die Sonne sehr heifs brennt, befeuchtet man die Blätter 5 oder 6mal im Tag mit Mistjauche und sobald sie dick genug geworden sind, schneidet man den Stengel der Pflanze ohngefähr 2 Zoll vom Boden ab.

Die Stengel und Blätter werden in grofsen mit Wasser gefüllten Töpfen macerirt und in jeden Topf 8 — 9 Unzen Asche geworfen. Man schlägt und bewegt die Flüssigkeit stark, mit einem hölzernen Rechen und wenn sie von dem Farbstoff geschieden ist, so erhält man das *Theou-tien* oder das *erste Blau.*

Die in der Erde gebliebenen Wurzeln werden, nach dem Ausjäten des Unkrauts, wie vorher begossen und die Blätter,

Digitized by Google

wenn sie ihre volle Entwickelung erreicht haben, eingesammelt und wie oben behandelt. Man erhält so das *zweite Blau.*

Man läfst die Pflanze von neuem ausschlagen und wiederholt damit alle erwähnten Operationen. Der hierbei erhaltene Farbstoff heifst das *dritte Blau.* Der Rückstand der Blätter und Stengel kann als Dünger verwendet werden.

(Comptes rendus 2 semestre Nro. 15.)

Warnung vor dem Ankauf von verfälschtem im Handel befindlichen Opium;

von *E. Merck.*

Herr Berthemot in Paris erwähnt bereits im Septemberheft des Journal de Pharmacie eines Opiums, welches von London über Havre nach Paris gebracht und dort, nachdem es bereits in mehrere Hände gekommen, von ihm geprüft und als falsch erkannt wurde, so dafs auf seine Anzeige das Gericht die vorräthigen Kisten wegnehmen liefs. Dieses Opium hatte ganz das Ansehen von gutem Constantinopler Opium, war jedoch mehr körnigt, erweichte unter den Fingern wie Wachs ohne zu kleben und zeigte grofse Elasticität. Der Geruch war mehr eckelhaft als narkotisch. In Wasser zertheilte es sich leicht und bildete eine schmutzig gelbe trübe Auflösung. Ein Zusatz von Weingeist brachte keine Trübung hervor, eben so wenig Wirkung zeigte essigsaures Blei. Die weitere chemische Untersuchung konnte nur Spuren von Morphium und Narcotin nebst einer fetten Materie nachweisen, woraus der Hr. Verf. schliefst, dafs dieses Kunstprodukt aus bereits ausgezogenem Opiummark, etwas ächtem Opium, einer fetten Materie und irgend einem Pflanzenextract zusammengesetzt sey.

Digitized by Google

Auch ich empfing vor Kurzem von Hamburg aus ein von London gekommenes Opium, welches mir als ein ganz vorzügliches ächtes türkisches Opium zu sehr hohem Preise angeboten wurde. Dasselbe war in grofsen Broden, stark mit Rumexsamen bestreut, ohne Blatteinhüllung und überhaupt im Aeufseren dem besten Constantinopler Opium täuschend ähnlich. Im Innern waren die Stücke weich und hatten ganz die Textur des ächten Opiums, nur war die Farbe auf dem frischen Bruche statt gelb wie bei dem ächten Opium, mehr braunroth und derjenigen ähnlich, welche das ächte erst nach längerem Liegen an der Luft annimmt. Der Geruch war Anfangs schwach Opiumartig, später liefs sich der Geruch nach Succus liquiritiae nicht verkennen. Der Geschmack war mehr süfs als bitter und durchaus nicht gummiartig. Schwacher Weingeist löst es bis auf eine geringe Menge eines röthlichen Pulvers untermengt mit der Epidermis von Mohnköpfen. Die Lösung war dunkel rothbraun und sehr verschieden von der des ächten Opiums. An Morphium und Narcotin wurden kaum 1 Proc. gewonnen, während ächtes Opium von diesem Aeufsern 15 — 16 Proc. reines Morphium würden geliefert haben. — Geruch, Geschmack und die dunkelrothbraune fast undurchsichtige Auflösung desselben in schwachem Weingeist unterscheiden dieses Kunstprodukt hinlänglich vom ächten Opium. Schwieriger zu entdecken ist ein Betrug, welcher in der neuesten Zeit häufig vorkömmt und wahrscheinlich von den Einsammlern des Opiums selbst verübt wird und der darin besteht, dafs beim Abnehmen des durch das Ritzen der Mohnköpfe herausgeflossenen und als Thränen eingetrockneten Milchsaftes ein Theil der Epidermis der Mohnköpfe *absichtlich* mit einem scharfen Instrument mit zur Opium-Masse genommen wird. Ich sage *absichtlich*, weil ich bisher gerade in den besten Sorten Smyrner Opiums immer einige wenige Stücke der Epidermis der Mohnköpfe fand, welche wegen ihrer Ge-

Digitized by Google

ringfügigkeit nur zufällig hinzugekommen seyn können und mir stets als ein Kennzeichen der Aechtheit dieser Sorte galten. Diese Beimischung ist jedoch gegenwärtig so stark, dafs sich der Morphiumgehalt eines solchen Opiums um ein gutes Drittheil verringert, es gibt selbst Stücke, welche im Innern ganz mit zerhackten Mohnköpfen angefüllt sind. Dieser Betrug ist um so schwerer zu entdecken, als ein solches Opium die characteristischen Thränen, welche man allgemein als ein Kennzeichen der Aechtheit empfiehlt, im höchsten Grade zeigt. — Es bleibt daher den Fabrikanten und Apothekern nichts übrig als jedes Opium vor dem Gebrauch auf seinen Gehalt an organischen Basen chemisch zu prüfen.

Verfälschung von Manna.

Eine schon früher auch von Soubeiran beobachtete Verfälschung der Manna mit Stärkezucker, kam dem Apotheker Benoist in Saumur vor. Er erhielt aus einem Pariser Droguenegeschäft eine Manna in Sorten, die $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{6}$ Stärkezucker enthielt. Dieser läfst sich daran erkennen, dafs er kleine, unregelmäfsige Bruchstücke, niemals Thränen, bildet, welche im Allgemeinen viel härter sind als die Manna. Der Bruch ist körnig, die Oberfläche glänzend.

(Journ. de Pharm. Sept. 1838. p. 471.)

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Vermischte Notizen aus dem Gebiete der Chemie, praktischen Pharmacie und Arzneimittellehre.

Ueber das Verhalten des Jods zum Brechweinstein;

von *J. Preufs.*

Schon öfter hat die Eigenschaft des Jods, mit Salzen zusammengerieben verschiedene Farbennüancen hervorzubringen, Aufmerksamkeit erregt; meines Wissens nach ist jedoch noch von keiner Seite hierüber etwas bekannt gemacht worden, und und ich erlaube mir defshalb die Mittheilung folgender Beobachtungen.

Löst man 100 Gran Brechweinstein in 2 Unzen destillirten Wassers, und setzt dann der heifsen Lösung Jod zu, so verschwindet dieses sehr bald, und die Flüssigkeit bleibt dabei wasserhell, ganz so, als wenn man verdünnte Aetzlauge angewandt hätte. 34 Gran Jod reichen zu diesem Versuche hin.

Die völlig klare Flüssigkeit wird nach dem Erkalten etwas milchigt, hat man aber mehr Jod, z. B. 50 Gran zugesetzt, so bildet sich ein lebhaft orangefarbener Niederschlag.

Sucht man die farblose Flüssigkeit zu concentriren, so wird sie hellgelb getrübt, und läfst einen leichten blafsgelben Niederschlag fallen. — Sie reagirt stark sauer, und fällt die Lösungen von Bleioxyd schön gelb, die des Quecksilberoxydes scharlachroth, von Silberoxyd blafsgelb.

Das Verhalten des Jods zum Brechweinstein hat in der That manches Ueberraschende, allein der Vorgang selbst ist einfach.

Wird in die Brechweinsteinlösung mehr Jod als dieselbe ohne gefärbt zu werden, aufnehmen kann, eingetragen, so

Digitized by Google

schlägt sich, wie schon gesagt, ein lebhaft orangefarbenes Pulver nieder. Bei noch mehr Zusatz von Jod aber löst sich dieser Niederschlag wieder auf, die Flüssigkeit wird undurchsichtig, tiefbraun, und läfst sich mit Wasser in jedem Verhältnifs, ohne getrübt zu werden, mischen. 1 Drachme Brechweinstein, in 3 Unzen Wasser gelöst, können so mehr als 1 Drachme Jod aufnehmen.

Die farblose Verbindung des Jods mit weinsaurem Antimonoxydkali sowohl, als die letztangeführte Kaliumsuperjodid haltige, werden beim Vermischen ihrer etwas concentrirten wässrigen Lösungen mit Alkohol stark gefällt. Der vom Niederschlag getrennte Alkohol reagirt etwas sauer; das durch ihn gefällte weifse käsige Pulver löst sich nach vollständigem Abwaschen mit Weingeist vollständig in Wasser, es bildet eine syrupartige, unkrystallisirbare, saure Flüssigkeit, die mit Weinsäure keinen Weinstein liefert. — Die geistige Flüssigkeit dagegen fällt Quecksilber-, Blei-, Silber- u. s. w. Lösungen mit den characteristischen Farben der Jodsalze.

Läfst man die Flüssigkeit, die man erhält, durch Lösen von 34 Gr. Jod und 100 Brechweinstein in 2 Unzen destillirtem Wasser, erkalten, so setzt sie, nachdem sie etwa 12 bis 15 Stunden gestanden, auf dem Boden und der Oberfläche der Flüssigkeit Flitter vom reinsten, dem metallischen Golde täuschend ähnlichen, Ansehen ab. Erhitzt man diesen Körper, so wird er dadurch, dafs er Jod entbindet, braun, und geht zuletzt in $Sb_2 O_3$ über. In Aetzlauge ist jener Stoff völlig und leicht löslich. Chlorwasserstoffsäure färbt die Lösung dunkelbraun, beim Verdünnen aber wird sie klar und läfst dann Algarothpulver fallen. Schwefelalkalien fällen die Lösung pomeranzfarben. Vielleicht ist dieser Körper $Sb_2 J$, ?

Reibt man krystallisirtes essigsaures Blei mit Jod zusammen, so wird die Farbe des Gemisches, vor der mechanischen Zertheilung dunkelgrau; Zusatz von Wasser bewirkt anfangs

Digitized by Google

eine eben solche Färbung, die jedoch auf Zumischung weniger Tropfen Salpetersäure wieder verschwindet, indem das Bleisalz gelöst wird, Jod aber auf keine Weise in die Verbindung eingeht. Nimmt man aber z. B. 3,125 Grm. Jod, 7,50 Grm. PbO, $\overline{A}$ und 10,25 Grm. Brechweinstein, und reibt dieses, wenn auch trocken, zusammen, so wird augenblicklich unter starker Essigsäureentwickelung mit prächtig gelber Farbe Jodblei gebildet. Zusatz von Wasser ist zu diesem Versuche nicht einmal nothwendig.

Sublimat mit Jod zusammengerieben, gibt ein weifslich graues, etwas violettes Pulver; Zusatz von Wasser löst das Chlorid, Jod aber bleibt unverändert. Mischt man aber Brechweinstein bei, so wird sogleich HgJ_2 gebildet. Auch weifser Präcipitat zeigt durch Zusammenreiben mit Jod, keinen auf besondere Veränderung hindeutenden Farbenwechsel, allein unter Vermittelung von weinsaurem Antimonoxydkali erzeugt sich, durch Bildung von HgJ_2, eine schöne rosenrothe Farbe. — Weder einfach noch doppeltweinsaures Kali zeigen besondere Veränderungen beim Erhitzen mit Jod und Wasser; kocht man z. B. 30 Gran Jod mit 50 KO, $\overline{T}$, so wird die Farbe der Flüssigkeit nach und nach bräunlich, dadurch, dafs etwas Kaliumsuperjodid gebildet wird. Ebenso verhält sich essigsaures Kali, welches jedoch etwas mehr Jod, unter Essigsäureentwickelung aufnehmen zu können scheint.

Arsenikgehalt des Zinns.

Die Marsh'sche Methode eignet sich ganz vortrefflich zur Entdeckung des Arseniks im Zinn, welches in Betracht seiner Anwendungen und seines oft bedeutenden Arsenikgehalts, auf letzteren vielleicht mehr geprüft zu werden verdient, als es geschieht. Hr. Stürenburg hat darüber im Göt-

Digitized by Google

tinger Laboratorium Versuche angestellt, woraus hervorgeht, dafs die meisten Zinnsorten mehr oder weniger arsenikhaltig sind. Unter den vielen geprüften Sorten wurde nur ein Banca- und ein ächt englisches Kornzinn arsenikfrei befunden. Selbst im Stanniol und in der Verzinnung von Weifsblech wurde Arsenik entdeckt. Die Prüfung ist ganz einfach, man verfährt auf folgende Weise: Das Zinn wird als Raspel, zu etwa $\frac{1}{2}$—1 Drachme, in einem kleinen Gasentwickelungsapparat in conc. Salzsäure und mit Hülfe von Wärme aufgelöst. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas, welches wegen des beigemengten Wasser- und Salzsäuredampfs nicht wohl unmittelbar angezündet und verbrannt werden kann, wird in einer mit Wasser gefüllten Röhre, die in einem gleich hohen Cylinder steht, aufgefangen. Die Röhre ist oben mit einem kleinen Hahn, und dieser mit einer kleinen Glasröhre mit einer Oeffnung versehen. Man kann auch den Hahn entbehren und statt dessen die Röhre in eine feine Spitze ausziehen, deren Oeffnung man, während der Fällung des Rohrs mit Gas, mit dem Finger zuhält. Das beim Senken der Röhre ausströmende Gas wird angezündet und in die kleine Flamme eine kalte Porzellanfläche gehalten, auf der sich dann bekanntlich das Arsenik in Gestalt schwarzer Metallspiegel absetzt. W.

Trennung von Kobalt und Mangan.

Aus der mit salpetersaurem Silberoxyd vermischten Auflösung eines Manganoxydulsalzes wird durch Ammoniak das Mangan als Superoxyd, gemengt mit metallischem Silber, vollständig niedergeschlagen. Aus einer mit dem Silbersalz versetzten sauren Kobaltlösung wird durch Ammoniak nichts gefällt. Dieses Verhalten läfst sich vielleicht zur Trennung dieser beiden, sonst so schwer trennbaren Metalle anwenden. W.

Digitized by Google

Untersuchung von Leberthran auf Jodgehalt. — Weingeistgehalt des Heidelberger Bieres;

von *L. Gmelin.*

Schon vor längerer Zeit untersuchte ich den Leberthran auf Jodgehalt, sowohl blafsgelben als hellbraunen. Es wurden einige Unzen mit Kali verseift, die Seife durch fast vollständige Neutralisation mit Schwefelsäure zersetzt, die wässerige Flüssigkeit durch Abdampfen von dem meisten schwefelsauren Kali befreit und die kleine Menge zurückbleibender Mutterlauge durch Mischen mit Stärkmehl, chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Jodgehalt geprüft. Es zeigte sich jedoch keine Spur Jod. Es frägt sich, ob das von Andern gefundene Jod nicht in dem etwa angewandten Natron enthalten gewesen war, oder ob manche Arten von Leberthran wirklich Jod enthalten.

Neuerlich wurde ich veranlafst gewöhnliches Heidelberger Bier auf seinen Weingeistgehalt zu untersuchen. Diefs geschah nach dem in Poggendorff's Annalen Bd. XLII. S. 558 beschriebenen Verfahren, indem 250 Grammen Bier in einem Kolben, der mit einer 4 Fufs langen aufwärtssteigenden und nur am Ende nach unten gekrümmten Röhre versehen war, so lange gekocht wurden, bis ohngefähr 50 Gr. übergegangen waren. So reichte eine Destillation hin, um sogleich allen Weingeist hinreichend concentrirt zu erhalten. Es ergaben sich 4,2 pCt. an absolutem Weingeist. Durch Abdampfen der rückständigen Flüssigkeit im Wasserbade wurden 4,9 pCt. trocknes Extract erhalten.

Digitized by Google

Verhalten des Kamphers gegen Harze und Gummiharze;

von *Planche.*

Das Verfahren von Garot*) zum Ueberziehen von stark riechenden Pillen mit einem Körper, welcher den Geruch verdeckt oder benimmt, war die Veranlassung zu einigen Versuchen des Verf. über das Verhalten des Kamphers gegen Asa foetida, wenn beide im trocknen gepulverten Zustande gemengt werden, wobei sie bekanntlich eine weiche Masse bilden, welche den Geruch nach Kampher nach und nach ganz verliert und endlich nur den der Asa foetida behält. Die Versuche wurden noch auf viele andere Harze, Gummiharze und Balsame ausgedehnt; alle Substanzen wurden hierzu, mit Ausnahme des Animeharzes und Sagapens in Pulverform angewendet. Der Kampher wurde, vor dem Mengen, mit Weingeist abgerieben einen Tag lang der Luft ausgesetzt. Die Resultate sind in folgenden Gruppen zusammengestellt:

I. Substanzen, welche beim Mengen mit Kampher ihre Consistenz verändern oder beibehalten.

1) *Pillenconsistenz annehmend und diese beibehaltend, sind:* Drachenblut, Guajacharz, Asa foetida, Galbanum. 2) *Zuerst Pillenconsistenz annehmend, an der Luft aber nach und nach weicher werdend:* Benzoe, Tolubalsam, Ammoniakgummi und Mastix. 3) *Halbflüssige Consistenz annehmend:* Sagapen und Animeharz. 4) *pulverige, krümliche Form annehmend und beibehaltend:* Olibanum, Opopanax, G. Gutti, Euphorbium, Bdellium, Myrrhe, Bernstein. 5) *Den pulverförmigen Zustand beibehaltend:* Tacamahac, Jalappenharz, Sandarac, Chinaharz.

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVII. S. 86.

Digitized by Google

II. Substanzen, welche beim Mengen mit Kampher, letzterem den Geruch nehmen oder nicht.

1) *Der Kamphergeruch verschwindet mit:* Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, Animeharz, Tolubalsam. 2) *Der Geruch des Kamphers ist nur noch schwach bemerkbar, mit:* Drachenblut, Olibanum, Mastix, Benzoe, Opopanax, Tacamahac, Guajacharz, G. Ammoniacum. 3) *Der Kamphergeruch tritt stärker hervor, mit:* G. Gutti, Euphorbium, Bdellium, Bernstein, Myrrhe, Jalappenharz, Scammonium, Sandarac, Res. Pini, Colophonium, Chinaharz.

(Journ. de Pharm. Mai 1838. p. 224.)

Ueber die Unschädlichkeit von aufbewahrtem, gekochtem Sauerampfer, der Kupfersalze enthält.

Hr. Planche theilte der Academie royale de medecin eine Notiz über obigen Gegenstand mit, die von allgemeinem Interesse ist, da sie die Schädlichkeit der Anwendung kupferner oder schlecht verzinnter kupferner Gefäfse zur Bereitung von Speisen, besonders sauren, wiederholt darthut. Er erzählt in seiner Jugend zweimal nach Genufs von Sauerampfer, der in Kupfergefäfsen zubereitet war, Symptome der Vergiftung durch Grünspan, in hohem Grade erlitten zu haben. Im Nov. 1837 genofs Hr. Planche und 5 andere Personen in Paris ein Gericht Sauerampfer, das ihm durch seine schön grüne Farbe den Verdacht einflöste, dafs es Kupfer enthielte; es erfolgte jedoch kein gefährlicher Zufall darauf. Der Sauerampfer war ohne Wasser in einer kupfernen Pfanne zubereitet; die Pflanze, in lockerem sandigen Boden gewachsen, enthielt vierfach kleesaures Kali und kleesauren Kalk.

Digitized by Google

Der gekochte Sauerampfer war schön grün und stärker gefärbt, als der in glasirten irdenen Gefäfsen zubereitete. Diese Farbe erhöht sich bis zum schönen Chromgrün, wenn der Sauerampfer mit Fett erhitzt wird. Er war sehr sauer und hinterliefs in dem Munde keinen metallischen Nachgeschmack. Ein Theil wurde mit 15 Th. Wasser vermischt; das kaum gefärbte, etwas trübe Filtrat, zeigte mit Reagentien folgendes Verhalten:

1) Mit Ammoniak, Färbung wie Malagawein, kein Niederschlag.

2) Mit Kali dieselbe Farbe, schmutzig gelben, flockigen Niederschlag.

3) Mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwache gelbe Färbung, geringen graugelben Niederschlag.

Bemerkenswerth ist, dafs Blutlaugensalz, das empfindlichste Entdeckungsmittel für Kupfersalze, nach 24 Stunden nicht die geringste Veränderung hervorbrachte, während blankes Eisen nach 6 Stunden darin verkupfert war. Der auf dem Filter gebliebene Sauerampfer wurde bei 100° getrocknet. Etwas davon in die Flamme einer Spirituslampe gehalten, verbrannte schnell mit innen weifser, an den Rändern grüner Flamme, was ein ganz einfaches und expeditives Mittel abgibt, um in dem Sauerampfer selbst die kleinsten Spuren von Kupfer zu entdecken, das darin als kleesaures Kupferoxydkali enthalten ist. Bei einer quantitativen Bestimmung wurden in 500 Gr. (1 Pfund) des gekochten Sauerampfers $1\frac{1}{3}$ Gran metallisches Kupfer nachgewiesen.

Hr. Girardin erzählt folgenden Fall: Eine Frau von Rouen bereitete sich für ihren Wintervorrath gekochten Sauerampfer und bediente sich hierzu eines Kupfergefäfses. Der Sauerampfer war sehr schön grün, aber so oft man davon afs, verursachte er Kolik und Purgiren. Im folgenden Jahre wurde der Vorrath erneuert und zum Kochen absichtlich ein irdenes

Digitized by Google

Gefäfs genommen. Der Sauerampfer war alsdann weniger schön grün, aber er wirkte auch nicht purgirend. In diesem Jahre (1838) kochte dieselbe Person den Sauerampfer wieder in einem kupfernen Gefäfse: die Speise war sehr schön grün, aber der Genufs davon verursachte schwere Zufälle. Bei der chemischen Untersuchung einer Probe davon fand Hr. Girardin Kupfer darin in *sehr beträchtlicher Quantität.*

Die Pflanze ist, wie man weifs sehr sauer, sie enthält viel saures kleesaures Kali, das eine grofse Neigung hat, Metalloxyde aufzulösen und damit leichtlösliche Doppelsalze zu bilden. Beim Kochen des Sauerampfers in einem kupfernen Gefäfs, bedingt das saure kleesaure Kali die Oxydation des Metalls durch den Sauerstoff der Luft und das gebildete Oxyd löst sich in der Speise auf, indem sich ein kleesaures Doppelsalz von Kali und Kupferoxyd bildet, das wie alle Kupfersalze entschieden giftige Eigenschaften besitzt.

(Journ. de Pharm. Aout 1838 S. 414 u. 420.)

Vermischte Notizen;

von Dr. *Fr. Sertürner.*

1. Das Oxy-Morphium (Extract. Morphium), der zweite wichtige, aber noch gar nicht beachtete Hauptbestandtheil des Opiums.

Als ich in den Jahren 1803 — 4 die Hauptbestandtheile des Opiums nachgewiesen, richtete ich mein (besonders ärztliches) Augenmerk auf die Rückstände und fand diese von noch grofser medicinischer Wirkung und erkannte bald darauf, dafs der in vielem Wasser auflösliche (harzartige) Extractivstoff der Träger dieser Eigenschaft sey. Da dieser Körper häufig Spuren der Alkalität trägt und die Wirkung mit dem Morphium gemein hat, ja dieses noch zu übertreffen scheint und sich aufserdem in dem Maafse vermehrt, in welchem man

Digitized by Google

die Opium-Extraction der Luft und der Wärme (dem Abrauchen) aussetzt, (wobei aber das Morphium immer mehr verschwindet); so schien es mir, als müsse diese Substanz als eine Verbindung des Morphiums mit oxydirtem Extractivstoff betrachtet werden; da die Zerlegung dieser Verbindung auf dem bekannten chemischen Wege nicht möglich ist, in ihr aber das Morphium oft schwach vorwaltet und sie daher gleich den schwachen Salzbasen mit den Säuren Verbindungen eingeht, welche durch Alkalien leicht zerlegt werden können; da ferner dieser etwas harzige Extractivstoff des Opiums auf den thierischen Körper eigenthümlich (ähnlich wie Morphium) aber dem Opium zunächst stehend wirkt, so glaube ich, selbigen als eine neue Art, aus Morphium und Extractivstoff zusammengesetzte schwache Pflanzenbase betrachten zu müssen, welche ich Oxy-Morphium nenne. Ich wähle diesen Namen weniger aus wissenschaftlichen Gründen, als in der Absicht, um dem Arzte einen kurzen, aber streng bezeichnenden Ausdruck für dieses wichtige Heilmittel zu verschaffen.

Sinn und Wort gewinnen hier einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, die ich wohl Gewifsheit nennen darf, wenn ich bemerke, dafs sich diese gummiharzige Substanz durch anhaltende Behandlung eines wässrigen Pflanzen-Extracts mit geistiger Morphium-Solution, nämlich durch abwechselndes Abrauchen, Fällung mit Ammoniak und Wiederauflösen in der braunen, mit Essigsäure versetzten Solution künstlich darstellen läfst, wobei das Morphium zuletzt ganz zu verschwinden scheint. Ich habe dieser beiden Körper des künstlichen und natürlichen Extractivstoff Morphiums (Oxy-Morphium) in meinen frühern Verhandlungen über das Opium gedacht; allein so viel ich weifs, hat man von diesem herrlichen, dem Morphium und noch mehr dem Opium in Substanz ähnlich wirkenden Mittel in der medicinischen Praxis und eben so wenig von seiner grofsen Bedeutung für die

Digitized by Google

Pflanzen-Analyse Notiz genommen, obgleich dadurch vielfaches Licht in der organischen Chemie verbreitet wird. Namentlich verlarven die Extractivstoff-, Farbestoff-, Gerbestoff- und Harz-Arten, (diese von mir früher sogenannten mindermächtigen Säuren) auf solche Weise überall die Alkaloide oder Pflanzenbasen.

Es gibt zwei Wege, das Oxy-Morphium oder Extractivstoff-Morphium aus dem Opium zu scheiden: erstens, indem man die zur Extractdicke verdunstete Opium-Solution mit kaltem Wasser mischt, oder den bekannten Extractivstoff, welcher nach Abscheidung aller wirksamen Bestandtheile vom Opium übrigbleibt, in vielem siedenden Wasser oder Essigsäure auflöst und auf die angeführte Weise durch Wasser oder Ammonium scheidet. Der treffliche Gilbert, der in seiner wohlmeinenden Verbesserungssucht meine Arbeiten, und so auch ihren Werth um ein Beträchtliches beschränkte, hat nur mit wenigen Worten an diesen Körper erinnert. *) Diese flüchtigen Andeutungen werden hinreichen, nachstehende Bemerkungen des Hrn. Dr. Butter aus Bénarès zu erläutern und die von selbigem recht grell hervorgehobenen Widersprüche und Zweifel über das Opium zu erledigen, so wie sie andern Theils dazu dienen, nachzuweisen, wie fast Alles, was ich über diese Substanz gesagt habe, beachtet zu werden verdient und dafs erst durch diese Arbeiten die Acten über das Opium als

*) Um nur einen kleinen Beweis zu geben, wie viel meine Arbeiten durch diese Abkürzung eingebüfst haben, gedenke ich blofs folgender, von Gilbert weggelassener Bemerkung: „Ich sah im Verlaufe meiner (mikroscopischen) Untersuchung, gleichsam im Vorübergehen, noch andere krystallisirte Körper; allein ihre Quantität war zu gering, als dafs es mir möglich gewesen wäre, sie näher zu beachten.“ Dafs diese scheinbar nichts sagende Bemerkung, so wie das Ausführlichere über das Extractivstoff-Morphium, doch hätte verdient, aufgenommen zu werden, das beweisen zur Genüge die später von andern Chemikern entdeckten neuen Bestandtheile des Opiums und das hier Verhandelte.

Digitized by Google

vor der Hand geschlossen betrachtet werden können. **Butter** sagt: „Es ist zureichend bekannt, dafs ein Gran Opium auf die thierische Oeconomie eine viel stärkere Wirkung ausübt, als das Morphium oder Alkaloid für sich, das darin enthalten ist. Wenn man dem Anscheine nach alle wirksamen Bestandtheile ausgezogen hat, so wirkt der Rückstand doch noch immer stark narkotisch. Das Morphium, in Verbindung mit andern Elementen des Opiums, wird fast gänzlich bei der Siedhitze zerstört. Das für China oder zum medicinischen Gebrauche bereitete Extract enthält oft fast gar kein Morphium, wirkt aber darum doch sehr stark auf das Gehirn."

Alle diese, vorliegenden Gegenstand so treffend bezeichnenden, Bemerkungen fallen mit meinen frühern Ansichten und Erfahrungen zusammen.

So ist es klar und leicht zu begreifen, warum das Opium stärker und anders wirkt, als das Morphium oder vielmehr seine Salze, denn diese wirken, meinen Erfahrungen zufolge, nur auf den gewöhnlich mit Säure erfüllten Magen mit grofser Energie und von hier auf das Gehirn (? Sert.) Gelangt das Morphiumsalz aber hinaus über den (Magen-) Pförtner, so wird es dort und auf der ganzen Strecke der ersten Wege bis zum Rectum zersetzt, wobei das in dem schleimigen alkalischen Darm-Inhalte, (völlig ? Sert.) unauflösliche Morphium abgeschieden und wirkungslos gemacht wird. Mit dem Oxy-Morphium (Extract. M.) ist es aber anders; dieses wird durch die alkalische Masse der Eingeweide nicht zersetzt und wird daher von den Saugwerken der ersten Wege völlig aufgenommen und unverändert oder richtiger unzersetzt in den Kreisgang gebracht. Hierzu kömmt noch, dafs das Oxy-Morphium, gleich dem Chinioidin, (? Sert.) als eine eigenthümliche, den Alkaloiden entfernt ähnliche Substanz betrachtet werden mufs und so mufs (ich kann nicht genug darauf auf-

Digitized by Google

merksam machen) selbiges aus zweifachem Grunde anders, d. h. vom Morphium verschieden, wirken; mit wenigen Worten gesagt, diese eigenthümliche Verbindung ist aus obigen Gründen der eigentliche Repräsentant des Opiums, er verhält sich in chemischer Rücksicht zu dem Morphium wie die erste Schwefelweinsäure (und dessen Verwandschaften) zu der in dieser (Schwefelweinsäure) durch den Alkohol verlarvten Schwefelsäure. Aufserdem kennen wir bei diesem Körper nur seinen einen, zum Theil doch noch problematischen (? Sert.) Bestandtheil und können wir also nicht sagen, ob dem, das Morphium verbergenden Extractivstoffe noch Heilkräfte beiwohnen. Hier verliert sich die Sache in jene Dunkelheit, die in der organischen Chemie so häufig dem Menschen, wenigstens für jetzt, unzugänglich ist. Das Gesagte gilt mehr von der chemischen Seite dieses so ausgedehnten Gegenstandes; denn betrachten wir ihn aus dem rein ärztlichen Gesichtspunkte, und blicken dabei auf das räthselhafte Chinioidin und das Ganze der China, so gewinnt diese Sache erst ihre rechte Bedeutung und namentlich ihren therapeutischen und physiologischen Werth, aber auch einen neuen und so grofsartigen Umfang, dafs ich ein eigenes Werk darüber schreiben müfste, wenn ich alle die Erfahrungen und Schlüsse aufzeichnen wollte, wozu diese berechtigen und welche namentlich über die Toxicologie etc. so helles Licht verbreiten, dafs man diese erst als damit beginnend ansehen kann. Um dem Gesagten nur einen geringen Grad von Gewifsheit zu geben, werde ich am Schlusse dieser Abhandlung einige Bemerkungen zufügen, und das Thatsächliche, (eine Reihe der merkwürdigsten Krankheits-Geschichten und Experimente mit Giften etc.) in einer spätern Arbeit nachholen, woraus wir ersehen werden, dafs das Chinioidin, das Morphium und Oxy-Morphium weit höher stehen, als Opium, Chinin und China.

Digitized by Google

2. Ueber die abweichenden Eigenschaften des Oxy-Morphiums in den verschiedenen Opiumarten.

Das Gesagte gilt nur für eine (bessere türkische ? Sert.) Opiumsorte, welche dadurch ausgezeichnet ist, dafs das daraus durch wiederholtes Kochen mit Wasser gewonnene und zur Consistenz eines Breies eingedickte Extract beim Zusatz von kaltem Wasser gerinnt und jene harzige basische Verbindung fallen läfst, welcher ich in meinen früheren Verhandlungen erwähnt habe; allein es gibt Opiumarten, welche nach Abscheidung aller Alkaloide und der Meconsäure ein Extract von grofser Wirksamkeit liefern, ohnerachtet ihm jene basische Beschaffenheit und die Schwerauflöslichkeit in kaltem Wasser fehlt; daher auch ein solches durch Auskochung gewonnenes Extract nicht gerinnt, wenn man kaltes Wasser zusetzt.

Wie die Natur in ihren organischen Gebilden überall schwankt und, wie ich schon früher gezeigt, Maafs und Gewicht spottet, so sehen wir auch hier, dafs das Alles vom Wohnorte, von klimatischen und andern individuellen Verhältnissen abhängt und dafs es somit auch verschiedene Arten von Extractivstoff-Morphium gibt. Man kann sagen, dafs in ihm bald der Extractivstoff, bald das Morphium vorwalte. Damit der Arzt nicht dadurch in Verlegenheit gesetzt wird, gebe ich vor der Hand folgende

Bereitungsart des Oxy-Morphiums.

Man erschöpfe Opium durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Quantitäten Wasser, bis dahin, dafs Farbe und Geschmack dieses verrathen; hierauf übersättige man die heifse Flüssigkeit mit Aetzammonium und lasse das Ganze 12 bis 24 Stunden in der Kälte ruhen. Die abgeschiedene krystallinische Masse wird, nachdem sie zwei bis drei Mal mit ganz wenig Wasser ausgekocht ist, nebst dem vom Auskochen des Opiums übrig gebliebenen Rückstande auf die bekannten Alkaloide benutzt. Die erhaltene Flüssigkeit rauche man hingegen bis

Digitized by Google

zur flüssigen Extractdicke ab, lasse nochmals (einige Wochen) krystallisiren, mische das abgelaufene Extract mit Alkohol und stelle die erhaltene Solution einige Tage in Ruhe, destillire hierauf den Alkohol ab und hebe das erhaltene Extract unter dem obigen Namen auf. Beide Rückstände, welche die neuen Alkaloide, Morphium, Gummi und meconsaures Ammonium etc. enthalten, werden auf die bekannte Weise benutzt. Will man die, meinen Versuchen zufolge, höchst giftige Meconsäure entfernen, so geschieht diefs dadurch, dafs man die geistige Solution vor dem Abrauchen mit essigsaurem Baryt präcipitirt.

In der ärztlichen Praxis rathe ich, dieses höchst milde, aber zuverlässig wirkende Mittel überall dem Opium zu substituiren, oder mit Morphium-Salzen zu paaren, und obgleich es nicht so heftig, wie Opium wirkt, dieses bis dahin als Maafsstab zu gebrauchen, denn es steht als Schmerz stillendes oder Nerven beruhigendes Mittel dem Opium zur Seite. Allerdings müssen künftige vielseitige Versuche entscheiden, wie das gegenseitige Wirkungsverhältnifs, wenigstens zwischen dem Oxy-Morphium und den Morphiumsalzen, betrachtet werden darf; bis dahin kann man diesen Körper als eine eigenthümliche Opium-Basis ansehen. Da die Morphiumsalze in den ersten Wegen, ihres alkalischen Gehalts halber, leicht zersetzt und wirkungslos werden, so glaube ich nicht zu übertreiben, wenn ich sage, die Hauptwirkung des Opiums rühre von dieser Substanz her. Auf jeden Fall wird die einstige medicinische Praxis das so vielseitig zusammengesetzte Opium aus ihrem Vorrathe verbannen, und ihr Augenmerk wie bei der China blofs auf seine isolirten Hauptbestandtheile, auf das Morphium und Oxy-Morphium richten. Dafs der Erfolg höchst glänzend ausfallen wird, dafür bürgen schon meine beschränkten Beobachtungen. Ja, was ich in der letzten Zeit hierüber erfahren habe, dürften unsere Erwartungen noch übertroffen werden. Ich beziehe mich hier auf Mittheilungen des

Digitized by Google

Herrn Medicinalrath Schwarz aus Eimbeck, in Hinsicht der Morphium-Salze, wodurch ich gewissermafsen erst die grofse Bedeutung dieser Verbindungen für die ärztliche Praxis erkannt habe, und werde ich bei meinen nächsten Verhandlungen Gelegenheit nehmen, ausführlicher davon zu reden.

Wie bei allen Vegetabilien und deren Extracten darf man, schon allein auf obige Erfahrungen gestützt, voraussezzen, dafs die Wirkung des Oxy-Morphiums nicht immer ganz gleich angenommen werden darf, doch ist, wie ich gefunden, die Abweichung so gering, dafs man selbige in der Praxis wohl kaum bemerken wird, wenn das gebrauchte Opium der besten Sorte angehört.

Aus dem Gesagten ersieht man, dafs der Morphiumgehalt kein Prüfstein für die Güte des Opiums ist. Denn es ist ein höchst wirksames Opium ohne darstellbares Morphium denkbar, wenn z. B. sein ganzer Morphiumgehalt nicht an eine Pflanzensäure, sondern an Extractivstoff gebunden ist.

3. Ueber das Chinioidin, als den allerwichtigsten, aber kaum beachteten und ganz mifsverstandenen Bestandtheil der Chinarinde.

Das von dem Oxy-Morphium (Extract. Morphium) Gesagte kann in mehrfacher Hinsicht auch auf diesen räthselhaften Körper theilweise bezogen werden, nicht nur als grofses wichtiges Heilmittel, sondern auch wegen seines chemischen Verhaltens und vielleicht auch wegen seiner Zusammensetzung (? Sert.), wo es für den Chemiker aber so dunkel und unerreichbar scheint, dafs er wohl thut, wenn er mit grofser Vorsicht darüber urtheilt und an seiner Stelle den Arzt auftreten läfst, da dann seine Schlüsse eine mehr feste Gestalt gewinnen, wenigstens ihn zwingen, diesem vor der Hand die Entscheidung zu überlassen. Das Aeufsere des Chinioidins und eben so sein chemisches Verhalten spricht dafür, dafs in ihm eine organische Pflanzenbase durch eine harzige oder extractivstoffartige, aber wenig gefärbte Substanz, ähnlich (? Sert.)

Digitized by Google

wie in dem Oxy-Morphium verlarvt ist; das Band ist jedoch in beiden so verschlungen, dafs wir weder den einen noch den andern Bestandtheil frei darzulegen im Stande sind, und können wir, von der Hand des Arztes geleitet, unsere Schlüsse daher nur bis zur grofsen Wahrscheinlichkeit erheben; aber nur, um die Vernunft in neue Dunkelheit zu führen. So betrachtet, ist und bleibt es unentschieden, ob die grofse Heilkraft des Chinioidins und des Oxy-Morphiums allein von ihren neuen oder bekannten alkalischen Grundlagen (Morphium und Chinin) oder auch von der gefärbten organischen Substanz abhängt, oder ob wir, ohne Rücksicht darauf, beide, wofür alles spricht, als neue basische Verbindungen (Salzbasen) betrachten müssen, in welchen daher auch ganz unerwartete chemische und medicinische Kräfte auftreten. Ich habe alles, aber vergeblich versucht, das Chinioidin zu reinigen; doch erhielt ich nur ein hellgelbes harziges Alkaloid; das Wenige, was sich in Krystallform zeigte, war dem Chinin ähnlich, allein mein sich oft bewährtes Mikroscop und noch mehr die medicinische Wirkung sprachen nicht dafür, und bleibt folglich über die chemische Natur dieses Körpers alles unentschieden. Da also diese gelbe harzige Substanz auch jetzt noch als unzersetzbar betrachtet werden mufs und da sie eine gröfsere Capacität für die Säure zeigt, als das Chinin, da sie ferner durch ihr übriges chemisches Verhalten und vollends durch ihre grofse überlegene, ja theilweise ganz abweichende Heilkraft sich vom Chinin unterscheidet, so sah ich mich genöthigt, um diesen neuen Körper, wenigstens für den Arzt, streng zu bezeichnen, ihm einen Namen zu geben. Die rein ärztliche Untersuchung machte hier schon lange die gewagten Ansprüche der Chemiker zu Schanden, fügte wenigstens ihren Schlüssen viele recht lange Fragezeigen bei. Wie oft hat man in den Fieber-Gegenden höhnend auf meine Entdeckung der Alkaloide verwiesen und gesagt: so wie das

Digitized by Google

Morphium kein Opium, so ist auch das Chinin keine China, und man hatte, wie wir erst jetzt klar einsehen, recht, daher denn alle die Worte, Namen, Untersuchungen und Ansichten der Chemiker über diefs unbezweifelt neue Alkaloid der China in nichts zurückfallen, und das Ganze, wie beim Opium und der Aetherbildung, unverrückt wieder dahin stellen, wohin ich es gestellt habe. Unsere Verantwortung gilt dem Arzte und diesem, ja selbst dem Chemiker kann es gleichgültig seyn, ob das Chinioidin eine eigenthümliche, oder eine solche aus Harz und Chinin (? Sert.), nach Art des Oxy-Morphium zusammengesetzte Salzbasis ist. Doch so wie Alles nur in und durch die Zeit im Fortschreiten gedeihet, so ist auch dieses, genährt und gewiegt von Zweifeln und Widersprüchen, gediehen und das Kind, wenn auch nicht zum Manne, doch wenigstens zum kräftigen Jünglinge herangereift. Denn was auch der Chemiker, in Folge seiner, oft tief in den Verbindungszustand der organischen Körper eingreifenden Behandlung, aus dem gelben harzigen Alkaloide, dem Chinioidin, hervorgebildet hat, oder noch hervorbilden wird, so bleibt das gewifs, dafs dieser, so vielfach angefochtene Körper, also das Chinioidin, nicht nur eine neue Salzbasis, sondern noch mehr, der wahre Repräsentant der China ist. Wer über seine wahre chemische Natur urtheilen will, der mufs selbiges, als ein eigenthümliches, durch Harz oder Extractivstoff verunreinigtes Alkaloid, oder wie bei Oxy-Morphium, als durch diese schwach aciden Körper verlarvtes Chinin, folglich als eine eigenthümliche Salzbasis betrachten. Ob es den Chemikern je gelingen wird, diefs von der Natur tief verborgene Dunkel zu erhellen und in sein Inneres zu blicken, darüber können wir wenigstens jetzt noch nicht entscheiden, aber wohl behaupten, dafs dieses keine so leichte Aufgabe seyn wird. Beweise für das Gesagte liegen in meinen früheren Schriften und mufs ich darauf vor der Hand mich beziehen, bis ich eine lange Reihe ärztlicher Er-

Digitized by Google

fahrungen, sowohl über die Sache des Opium als der China, bekannt gemacht habe. Bis dahin glaube ich, so wie beim Opium, auch hier die Acten einigermafsen als geschlossen ansehen zu dürfen. Es gilt dieses, wie beim Opium, mehr für den Arzt als den Chemiker, doch ist für ihn, wenigstens für jetzt, von fast Unerreichbarem die Rede.

Wenn auch nicht die Gegenwart sogleich diese Sachen als im Reinen betrachten dürfte, so wird doch die spätere Zeit, wenn sie einst durch das Fernglas der Zukunft auf diese Zeilen herabsieht, es zugeben und dankend anerkennen, dafs ich durch das Vorliegende einige recht grofse Lücken in der Arzneiwissenschaft und dem Ganzen der organischen Chemie ausgefüllt habe, und dafs die, der ersteren von mir dargebotenen Rathschläge und Hülfsmittel bald ihre vorzüglichste Stütze seyn werden, wenn man es nicht vergifst, diese in den vorhandenen geistigen und materiellen Vorrath zu verweben, und nach aufsen und innen durch das bestehende Heilverfahren zu unterstützen. Diese neuen Hülfsmittel bestehen vorzugsweise in der Aufklärung über die natürliche und gestörte Lebensthätigkeit in der producirenden und secernirenden Sphäre (*Chemismus*, vegetatives Leben etc.) so wie in der Anwendung des Morphiums und Oxy-Morphiums, des Chinioidins, der Absorbentien (ich meine die grofsen ungewöhnlichen Portionen) die dahin gehörende Anwendung grofser Dosen basisch alkalischer Salze und des Bleihydrats (das gewässerte Bleioxyd mit einer Spur oder dem Minimum (? Sert.) von Essigsäure). Alles hängt hier jedoch, und wie schon gesagt, von der äufsern und innern Anwendung und den bald schwächern oder gröfsern Gaben und der richtigen Combination mit den übrigen Heilmitteln ab.

Digitized by Google

Vierte Abtheilung.

Medicinalgesetze, Literatur und Kritik.

Ueber einige Punkte des preufsischen Medicinalwesens;

von *L. Freundt*, Apotheker in Schlawe.

Mit Recht werden die Gesetze und Einrichtungen des preufs. Staates vortrefflich genannt und mit Recht kann man behaupten, dafs — wo noch Mängel vorhanden sind, die Regierung eifrigst sich bestrebt, denselben auf jede Weise abzuhelfen. Wenn aber in manchen Zweigen der Verwaltung Maafsregeln ergriffen werden, welche, statt vorwärts zu führen, augenscheinlich Rückschritte sind, so mag es nicht als feindselige Gesinnung erscheinen oder noch unreineres Motiv, als Eigennutz u. dgl. daraus hervorleuchten, wenn solche Verordnungen besprochen werden; sondern man möge einzig und allein den guten Willen — auch Etwas zu nützen darin erkennen.

Was hier betrachtet werden soll, betrifft das Medicinal-Wesen.

König Friedrich Wilhelm erliefs im Jahre 1725, nachdem schon 1693 eine Apotheker-Ordnung erschienen war, das Medicinal-Edict, welches noch jetzt, nebst einigen Modificationen, das einzige Gesetzbuch für die Medicinal-Angelegenheiten des Preufs. Staates ist. — Schon damals erkannte man klar, wie unumgänglich nöthig es sey, das Medicinal-Wesen zu ordnen und den uneingeschränkten Eingriffen von Pfuschern aller Art in dasselbe eine Gränze zu setzen.

Es wurde zu dem Ende nur geprüften Aerzten und Wundärzten die Befugnifs des Praktizirens gegeben, jedem Quacksalber aber das Kuriren unter jeder Bedingung untersagt. Nur geprüfte Pharmaceuten durften Besitzer der Apotheken seyn und dieselben wurden unter specielle Kontrolle der Me-

Digitized by Google

dicinal-Behörden gestellt, damit weder Unwissenheit noch Betrügerei dem Publikum Schaden bringen könne. Aus eben diesem Grunde wurde den Materialisten untersagt Arznei-Waaren zu halten, zu verkaufen oder zu verschenken und nur esculenta, wie es Mediz.-Edikt pag. 31 heifst, waren zu verkaufen ihnen erlaubt. Aufser diesen und mehreren zum technischen Gebrauch anwendbaren Arznei-Waaren, durften sie noch einige andere zu 1 Pfd., noch andere zu ½ Pfd. und einige zu 1 Unze verkaufen.

Offenbar wurden durch diese Verordnungen Apotheker und Apotheken erst geschaffen, während zuvor jeder Kram und Höckerladen das Prädikat Apotheke in Anspruch nahm. Aber nicht zum Vortheil der Apotheker wurden jene Gesetze erlassen und die Materialisten beschränkt — sondern im Interesse der Menschheit! — Zu ihrem Besten bestellte der Staat taugliche Individuen, welche den Anforderungen der rationellen Pharmacie zu entsprechen Fähigkeit und guten Willen besafsen; zu ihrem Besten prüfte und kontrollirte der Staat den Apotheker und legte ihm Verpflichtungen auf, welche der Krämer nicht hatte und welche selbst unter den schwierigsten Verhältnissen ihm heilig seyn müssen; zu ihrem Besten erliefs der Staat eine Taxe, nach welcher sich der Apotheker streng zu richten hatte, auf dafs keine Konkurrenz eintrete und der Apotheker ohne Versuchung rechtlich bleiben und der Menschheit wesentliche Dienste leisten könne.

Das Prinzip war also klar — das Publikum sollte gewinnen; dem Publikum sollte Heil erwachsen aus solcher Einrichtung. — Auch war an diesem Prinzip stets festgehalten, wodurch die Basis aller Verordnungen untadelhaft war; allein einzelne Bestimmungen ermangelten der Vortrefflichkeit und erwarteten durch die Zeit ihre Berichtigung. So war (um vom Uebrigen zu schweigen) den Materialisten erlaubt: Rad. ipecacuanh., Rad. hellebor. alb., Rad. jalapae, Euphorbium, Aloe,

Digitized by Google

Colocynthis, Sem. hyoscyami, Cantharides, Scammonium u. s. w. Sachen, welche alle wohl schwerlich — Esculenta — sind, auch keine technische Anwendung finden, also Arzneimittel im eigentlichsten Sinne und welche der Apotheker theils gar nicht, theils nur unter den gröfsten Vorsichtsmafsregeln verkaufen darf, ohne weiteres — indefs nicht unter 1 Pfd. zu verkaufen. Andere, gewifs ebenfalls nur reine Arznei-Waare als Opium u. dgl. durfte der Materialist nicht unter $\frac{1}{2}$ Pfd. und Olea destillata exotica nebst andern Artikeln nur zu 1 Unze verkaufen.

Diese den Materialisten gegebene Befugnifs lief sichtbarlich dem Prinzip, auf welches gestützt ihnen Beschränkungen gemacht wurden, schnurstracks entgegen. Denn zum Heile des Publikums waren Apotheken, d. h. Anstalten organisirt, in welchen allein — namentlich stark wirkende und nun gar giftige Arzneimittel mit gröfster Vorsicht aufbewahrt und verkauft, oder nur auf Verordnung des Arztes verabreicht werden sollten und dennoch erlaubte man ein Unwesen, welchem zu steuern eben jene Anstalten errichtet waren. Hiefs diefs nicht Dämme gegen die Meerfluth aufbauen und sie durchlöchern?

Doch keine Einrichtung ersteht vollkommen.

Im J. 1801 erschien die revidirte Apotheker-Ordnung, welche die Pflichten und Befugnisse der Apotheker genau bestimmte.

Dieselbe zeigte überall den erfreulichen Anblick eines auf Erfahrung begründeten und mit Umsicht verfafsten Gesetzes. Das Prinzip war das des Medizinal-Edikts von 1725 und die einzelnen Bestimmungen waren besser. Die revidirte Apotheker-Ordnung gab, nebst den anderen praktischen Bestimmungen, ein Verzeichnifs derjenigen Medizinalwaaren, welche die Materialisten in jeder Menge verkaufen durften. Hierunter waren nur geniefsbare oder zum technischen Gebrauch nöthige Artikel und es ist gegen diese den Materialisten gegebene Befugnifs nichts einzuwenden. Die lange Reihe der Medizinal-

Digitized by Google

waaren, welche im Mediz.-Edikt den Kaufleuten zu 1 Pfd. zu verkaufen erlaubt waren, war hier zweckmäfsig beschränkt, auch dagegen, dafs die bezeichneten Artikel zu ½ Pfd. verkauft werden durften, nichts einzuwenden, wenn man nicht mit Befremden Opium und Ipecacuanha hierunter verzeichnet fände. Alle jene Artikel des Mediz.-Edikts, welche ich oben genannt, waren in Anerkenntnifs dessen — dafs jene Mittel keinen anderen als arzneilichen Zweck haben, durchaus aus dieser Reihe verbannt und nur eine Inkonsequenz, nämlich Opium und Ipecacuanha in diese Reihe zu stellen, war zu rügen. Und Inkonsequenz mufs man es doch nennen, wenn die revidirte Apotheker-Ordnung p. 29 f. von Opium, Belladonna etc. sagt: „Da auch Mittel dieser Art allein nach gesetzlich authorisirten Rezepten zu dispensiren sind und gar nicht zu technischen und ökonomischen Bedürfnissen des Publikums gehören, so wird deren Debit im Handverkauf, es sey mit oder ohne Schein, hiermit gänzlich verboten" und dennoch den Materialisten die Befugnifs gibt zu halben Pfunden u. höher hinauf diese Mittel zu verkaufen.

Dieser Fehler war indefs leicht zu verbessern und man durfte von der nächsten, hierauf bezüglichen Verordnung die Erwartung hegen, dafs sie wo nöthig korrigiren werde.

Die Verordnung erschien i. J. 1836 am 16. Sept. unter dem Namen eines Reglements den Debit der Arzneiwaaren betreffend. In derselben waren aber dadurch, dafs man nicht Droguisten von Materialisten und Krämern unterschied, grofse Widersprüche hervorgerufen.

Nach Nro. 2 des Reglements dürfen die in den Anlagen B und C verzeichneten Arzneimittel auch von Laboranten, Kaufleuten, Krämern u. s. w. verkauft werden und zwar die in der Reihe B befindlichen Artikel mindestens zu 1 Pfd., die in der Reihe C enthaltenen aber selbst zu 2 Loth; bis zu diesem Gewichte soll der Detail-Handel mit jenen Stoffen ausschliefslich dem Apotheker verbleiben.

Digitized by Google

In der Reihe B sind nun aber die meisten Droguen und chemischen Präparate, welche den Bestand der Apotheken ausmachen, enthalten und selbst drastische und direct giftige Substanzen als Aloe, Arsenicum, Auripigment, Euphorbium, Folia hyoscyami, Herb. conii, Hydrarg. ammon. muriat., Hydrarg. oxyd. rubr. praep., Hydrarg. sulphuratum nigr., Nuces vomicae, Rad. Belladonnae, Rad. hellebor. alb., Resina Jalapae, Scammonium etc., welche der Apotheker grofsentheils laut Anhang zum Mediz.-Edikt p. 24 f. — als nicht zu technischen und ökonomischen Bedürfnissen des Publikums gehörig — gar nicht verkaufen darf, während nach Nro. 2 des Reglements vom 16. Sept. 1836 — der Detail Handel dieser Artikel ausschliefslich dem Apotheker verbleibt.

Was gilt nun, was ist Gesetz?

Angenommen aber, dafs die Erlaubnifs des Reglements für den Apotheker, den Detailhandel betreffend, sich nur auf die Sachen beschränkt, welche auch nach dem Mediz.-Edict und der revidirten Apotheker-Ordnung unter Beobachtung der gesetzlichen Vorschriften zu verkaufen ihm erlaubt sind, die aber dort verbotenen Artikel auch hier verboten sind; so bleibt der Widerspruch derselbe, denn mit anderen Worten heifst es alsdann: es wird dem Apotheker gänzlich untersagt auch selbst im Kleinen Unheil anzustiften; dem Materialisten und Krämer bleibt es aber unbenommen, durch den Verkauf jener Artikel Unheil und Unfug en gros anzurichten.

Dasselbe läfst sich auf die Reihe C anwenden, denn in derselben befinden sich: Acidum borussicum, Hydrargyr. oxyd. rubr., Opium etc., so dafs es Jedem freisteht, sich für wenige Silbergroschen in den Besitz dieser Gifte zu setzen und nach Belieben Verderben damit zu verbreiten. Und nun betrachte man noch — dafs der Materialist bei gänzlicher Unkunde der Pharmakognosie, nicht im Stande ist auf ächte, untadelhafte Droguen zu halten, also auch durch Verfälschung und schlechte

Digitized by Google

Beschaffenheit der Waare Schaden gestiftet werden kann; ferner — dafs es der medizinischen Polizei bei der Menge der Materialläden und sonstigen erschwerenden Umständen rein unmöglich ist darauf genau zu wachen — dafs die Materialisten jene, in der Hand des Unkundigen oder Böswilligen so fürchterlichen Stoffe nicht unter den vorgeschriebenen Mengen und unter den gesetzlichen Bedingungen verkaufen; so wird es Jedem einleuchten, dafs durch solche Modificationen des Mediz.-Edikts das ganze Gesetz aufgehoben ist, dafs wir durch dieselben in die Zeiten der medizinischen Finsternifs versetzt sind und dafs wir einen Rückschritt von 100 Jahren machen.

Ganz anders aber stellt sich die Sache, wenn das hohe Ministerium zwischen Droguisten und Materialisten unterscheiden und folgende Einrichtung treffen wollte.

Die Materialisten dürften zum ökonomischen und technischen Gebrauch dienliche Droguen und Präparate führen und der Debit aller in der revidirten Apotheker-Ordnung pag. 21. hat A, B und C aufgeführten Artikel, mit Ausnahme des Mercurii praecipitati rubr., des Opiums und der Ipekakuanha, müfste ihnen in jeder Quantität zustehen; alle nicht in diese Rubrik gehörigen Medicinal-Waaren aber, dürften nicht sie — sondern nur die chemischen Fabriken und Droguen-Handlungen führen, die ersteren jedoch ihre Präparate nur an Droguisten und Apotheker, wie auch untereinander, die anderen aber nur untereinander und an Apotheker ihre reinen Medizinal-Waaren verkaufen, während ihnen der Absatz aller, in technischer und ökonomischer Hinsicht gebräuchlichen Artikel nach jeder Richtung hin freistünde. — Durch diese Einrichtung würde das für alle Zeiten geltende Prinzip der betreffenden Verordnungen des Mediz.-Edikts, wiederum konsequenter Weise in Anwendung gebracht, wodurch augenscheinlich das Publikum gewönne und keine der beiden andern Partheien verlöre. Die Materialisten verlören nicht, denn Alles was in den Gewerben

Digitized by Google

und im Haushalt Anwendung findet, stände ihnen sowohl en gros als en detail zu verkaufen frei und nur das, was rein medizinisch ist und also auch so behandelt seyn mufs, wäre su führen ihnen untersagt. Wie wenig aber das, was durchaus medicinischer Natur ist, so behandelt wird, ist klar, denn fragt man: an wen verkaufen die Materialisten und Krämer ihre, nur in der Heilkunde Anwendung findende Arzneimittel? an das grofse Publikum? gewifs nicht; das Publikum kauft seine Arzneien nicht en gros! — an die Apotheker? — auch nicht, denn diese beziehen ihre Arzneistoffe direkt aus grofsen, die billigsten Preise stellenden und dabei die besten Waaren liefernden Droguen-Handlungen. — An wen denn endlich? — an Pfuscher und Charlatane, welche trotz der rühmlichen Aufsicht der Mediz.-Polizei dennoch fast aller Orten ihr Wesen treiben und denen dadurch, dafs sie ihre Medikamente aus jeder Material-Handlung beziehen können, um so gröfserer Spielraum gegeben ist.

Aber auch die Droguisten und Apotheker verlören bei der proponirten Einrichtung nicht, denn der Verbrauch der Droguen und daher auch der Absatz der Droguisten würde derselbe bleiben, während der Apotheker dafür, dafs er dem Materialisten den Detail-Handel der ätherischen Oele, Balsame etc. mit einräumen mufs, das ausschliefsliche Recht erhält nur in der Medizin Anwendung findende Medizinal-Waaren zu verkaufen.

Hieraus leuchtet das oben Gesagte ein —: während keine Parthei verliert, hat das Publikum den ansehnlichsten Nutzen!

Und sollte das Heil des Ganzen nicht erfordern, dafs man auf diesen hohen Zweck hinführende und so leicht ausführbare Vorschläge mit Aufmerksamkeit beachte und zur Ausführung bringe, selbst wenn dieselben nicht von Oben kommen? — Freisinnig, wie die Preufs. Regierung ist, wird sie die Inkonsequenz der erlassenen Verfügungen eingestehen, das dem Medizinal-Edikt zum Grunde liegende Prinzip anerkennen, die nöthigen Verbesserungen verfügen und dadurch abermals ein Zeugnifs ablegen davon — dafs wohl kein Staat ernster und eifriger das Wohl seiner Unterthanen zu befördern bemüht ist als der Preufsische!

Digitized by Google

Erwiederung.

Dem Hrn. D. Friedrich Pauli, praktischem Arzte zu Landau in der bayerischen Pfalz, hat es gefallen über meine „Beleuchtung der neuesten bayerischen Apotheker-Ordnung und der darauf bezüglichen Instruction zur Untersuchung der Apotheken im Königreich Bayern, so wie über einige Gebrechen des Apothekerwesens," (Erlangen bei Palm) eine 81 Seiten lange Broschüre die bayerische Apothekerordnung und die Martius'sche Beleuchtung derselben" (Stuttgart bei Hallberger) zu schreiben.

Den Beweggrund zu diesem Schritte lasse ich unerörtert. *In der guten Sache* dürfte er um so weniger liegen, als die neueste königl. Verordnung, welche das bayerische Apothekerwesen betrifft (Regierungsblatt Nr. 23 S. 383 vom 25. Mai 1838) einen derjenigen Uebelstände, welche von mir als den bayerischen Apothekerstand wesentlich benachtheiligend war geschildert worden, Abhülfe gewidmet hat. Andere königl. Verordnungen, auf welche das Büchlein des Hrn. Doctors schwerlich einen Einfluss haben dürfte, stehen zu erwarten, und unbekannt scheint ihm, dass durch ein Ministerial-Rescript d. d. München den 20. April 1838 die Apotheker-Ordnung vom 17. Febr. 1837 vor der Hand ausser Wirksamkeit gesetzt wurde.

Der Verf. zeigt sich besonders deshalb mit mir unzufrieden, dass ich den Apothekerstand als ein zwar *wissenschaftliches*, zugleich aber auch *bürgerliches* Gewerbe geltend zu machen suchte. Allerdings habe ich dies gethan, ohne darum von persönlichen schnöden Absichten geleitet worden zu seyn, denn der Apothekerstand ist seiner Natur und den Staatsgesetzen gemäss ein bürgerlicher und dabei dennoch auch wissenschaftlicher Stand, und nur ein bürgerlicher oder wissenschaftlicher Sanscülottismus, kann ihn nicht als solchen anerkennen. Wenn Hr. Pauli wissenschaftliche, aus dem Wesen der Medicin und Pharmacie abgeleitete, durch Kenntnisse der bayerischen Gesetze bekräftigte Gründe gegen meine Ansichten vorgetragen hätte, so würde ich es für meine Pflicht halten, im Interesse der Sache, welcher meine geringen Kräfte gewidmet sind, ihm darauf in einer Wiederlegungsschrift zu antworten. Allein da seine Broschüre von solchen Gründen vollkommen entblösst ist, so halte ich mich ihr gegenüber einer jeden literarischen Verpflichtung überhoben.

Erlangen im December 1838.

Dr. Theodor W. C. Martius,
Apotheker.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXIX. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie u. pharmaceutische Chemie insbesondere.

Anleitung zur richtigen Beurtheilung der Verhältnisse der Schornsteine;

von Dr. *H. Buff*, Professor der Physik in Gießen.

Wenn man den absoluten Werth der Brennmaterialien mit dem Nutzen vergleicht, der in irgend einem Falle der Anwendung wirklich daraus gezogen wird, so findet man stets, daſs die Praxis weit hinter der Theorie zurückbleibt, und daſs selbst unter günstigen Verhältnissen, der Verlust leicht ein Drittheil der ganzen Heitzkraft ausmacht.

Es vereinigen sich mehrere Umstände um diesen Verlust herbeizuführen. Erstlich wird immer das Mauerwerk des Ofens einen Theil der darin entwickelten Wärme verschlucken. Dieser Abgang macht jedoch nur wenig aus, wenn der Ofen regelmäſsig im Gange und mit hinlänglich dicken Wänden versehen ist. Ein weit bedeutenderer Nachtheil entsteht, wenn das Brennmaterial naſs in den Ofen gelangt; denn während der Verbrennung wird nunmehr der ganze Wassergehalt in Dampf verwandelt und jedes Pfund Wasser, welches auf diese Weise ganz ohne Nutzen verdampft, verzehrt eine Wärmemenge, womit man 6,5 Pfund Wasser mit Vortheil

Digitized by Google

hätte zum Sieden bringen können. Dieser Verlust vergrößert sich in der Regel dadurch noch beträchtlich, weil der Brennstoff, so lange er noch nafs ist, und die daraus aufsteigenden Dämpfe alle Wärme der Umgebung aufzehren, entweder gar nicht oder nur unvollkommen in Brand geräth, folglich nicht nur den ganzen Verbrennungsprozefs aufhält und unwirksamer macht, sondern auch Veranlassung zu sehr reichlicher Rauchentwicklung gibt. Der Rauch besteht aber wesentlich aus flüchtigen brennbaren Theilen, die also, indem sie unverbrannt aufsteigen, dem Effecte entgehen.

Rauch, folglich Verlust entsteht überhaupt, so oft die Hitze im Brennraume selbst durch irgend eine Ursache zu sehr herabgestimmt wird. Aufser der eben erwähnten Veranlassung kann diefs bewirkt werden: durch zu rasche und unmittelbare Ableitung der erzeugten Wärme, (wie es z. B. bei Anwendung eiserner Oefen und bei Dampfkesseln der Fall ist, wenn die abkühlende Bodenfläche des letzteren zu nahe über der Flamme angebracht worden) oder durch unregelmäfsiges und unzweckmäfsiges Aufgeben des Brennmaterials, insbesondere durch zu starkes Anhäufen desselben, oder endlich durch mangelhaften Zug.

Es ist daher für die richtige Benutzung der Brennstoffe von Wichtigkeit, dafs sie wohl ausgetrocknet seyen und dafs ihnen unmittelbar während des Verbrennungsprozesses so wenig wie möglich Hitze entzogen werde. Der Brennraum soll, so weit irgend thunlich von schlechten Wärmeleitern umgeben*) und nicht geräumiger und höher seyn als gerade erforderlich, um das Brennmaterial aufzunehmen und der Flamme eine voll-

*) Aus diesem Grunde sind solche Roststäbe besonders empfehlenswerth, welche an der oberen Fläche mit einer Rinne versehen sind. Diese Vertiefungen füllen sich nämlich mit einem schlechten Wärmeleiter, mit Asche aus, und tragen also gleichzeitig dazu bei, die Hitze besser zusammenzuhalten und die Roststäbe zu conserviren.

Digitized by Google

ständige Entwicklung zu gestatten; das Brennmaterial soll möglichst gleichförmig und in der Art aufgegeben werden, dafs der Verbrennungsprozefs nicht dadurch gestört wird; die Rostöffnungen müssen überall mit brennenden Theilen bedeckt seyn, damit keine Luft einströmt ohne mit denselben in Berührung zu treten, aber der Brennstoff darf nicht so darauf angehäuft werden, dafs die Oeffnungen sich ganz oder gröfstentheils verstopfen und der Zug gelähmt wird, denn eine Hauptbedingung, ja unter allen die wichtigste, ist ein lebendiger Zug.

Ein guter Zug kann zwar nicht statt finden, ohne dafs ein Theil der Heitzkraft dafür geopfert wird, und dieser Verlust kann kaum weniger als 8 bis 10 Procent ausmachen; allein er ist einmal unvermeidlich und gehört eigentlich zur Natur der Sache; man weifs überdiefs aus Erfahrung, dafs der Gesammtverlust bei jeder Heitzvorrichtung in dem Mafse steigt, als der Zug an Kraft verliert, der Vortheil aber in geradem Verhältnisse zu seiner Lebhaftigkeit steht. Die Bedingungen, von welchen diese letztere abhängt, müssen also vorzugsweise die Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen.

Der Zug oder der Zudrang der Luft durch die Rostöffnungen zu dem Feuer ist wie bekannt, Folge eines Uebergewichts des Drucks der äufseren kälteren Luft gegen den der erwärmten Luft im Innern des Schornsteins. Die Luft, indem sie sich erwärmt dehnt sich aus, in der Art, dafs 267 Volumtheile, die man bei dem Schmelzpunkte des Eises abgemessen hat, für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers, Erhöhung der Temperatur um ein Theil zunehmen. Ist also die Schornsteinluft z. B. bis auf 100° erwärmt worden, während die äufsere Luft die Temperatur von 0° besitzt, so wird eine äufsere Luftsäule von gleicher Höhe und gleichem Querschnitte wie der Schornstein, auf je 267 Volumtheile 100 Gewichtstheile mehr enthalten als die innere

Digitized by Google

Säule, oder sie wird sich so verhalten, als wäre sie, bei gleicher Temperatur mit der Luft im Schornsteine, auf je 267 Theile der Höhe dieses letzteren 100 Theile höher. Sie mufs demgemäfs auch einen gröfseren Druck ausüben. Betrüge z. B. die Höhe des Schornsteins 30 Fufs, so hätte man

$$267 : 100 = 30 : \frac{30.100}{267} = 11{,}2 \text{ Fufs}$$

für die Höhe einer Luftsäule, welche das Uebergewicht des äufseren Drucks gegen den inneren bezeichnet; oder die äufsere Luftsäule, wenn man sie gleich stark erwärmte und ausdehnte, würde um 11,2 Fufs höher seyn als die innere.

Für einen Schornstein von 60 oder 230 Fufs Höhe würde man ein doppeltes Uebergewicht oder die doppelte Druckhöhe, für einen Schornstein von 90 Fufs Höhe, die dreifache Druckhöhe gefunden haben. Also im Allgemeinen: *Das Uebergewicht des äufseren gegen den inneren Druck, verhält sich bei einerlei Temperaturunterschied wie die Höhe des Schornsteins.*

Aber auch die Temperatur der Schornsteinluft ist von Einflufs auf dieses Uebergewicht. Wäre z. B. die Luft in dem 30 Fufs hohen Schornstein statt auf 100° auf 200° erwärmt, so würde die Druckhöhe $\frac{30.200}{267} = 2 . 11{,}2$ Fufs, d. h. noch einmal so viel als im ersteren Falle betragen.

Wäre die Temperaturdifferenz nur 50°, so würde auch die entsprechende Druckhöhe nur die Hälfte von der für 100° gefundenen ausmachen u. s. w. Ueberhaupt also: *Das Uebergewicht und die Druckhöhe, welche das Einströmen der Luft in den Schornstein veranlafst, verhält sich wie die Temperaturdifferenz, oder wie die Anzahl Wärmegrade, um welche die innere Luft mehr erwärmt ist als die äufsere.*

Wir besitzen demzufolge zwei Mittel, welche in gleichem Grade das Uebergewicht des äufseren gegen den innern Luft-

Digitized by Google

druck zu begünstigen streben; nämlich die Höhe des Schornsteins und die Erhöhung der inneren über die äufsere Temperatur. Von der Gröfse dieses Uebergewichtes ist die Geschwindigkeit des Zugs abhängig. Sie verhält sich jedoch nicht direkt wie die Druckhöhe, sondern wie die Quadratwurzel aus derselben; d. h. eine 4fache Höhe des Schornsteins bewirkt nur die doppelte, eine 9fache nur die dreifache Geschwindigkeit, und eben so wird durch 4fache Erhöhung der Temperatur die Geschwindigkeit nur verdoppelt u. s. w.

Dieses Verhalten ist dem ganz ähnlich, welches man beim Ausströmen des Wassers aus den Oeffnungen der Behälter beobachtet, und wird in der Mechanik auf dieselbe Weise erklärt; daher denn auch die theoretische Formel, welche man zur Berechnung des Zugs in Schornsteinen aufgestellt hat, derjenigen zur Bestimmung der Ausflufsgeschwindigkeit des Wassers ganz ähnlich ist. Sie heifst bekanntlich

$$c = \sqrt{\left(4g\,\frac{t\,H}{267}\right)}$$

H bedeutet hier die Höhe des Schornsteins, t die Anzahl Thermometergrade, um welche die innere Temperatur höher ist als die äufsere, g den Fallraum eines Körpers in einer Sekunde; nach Par. Mafs 15 Fufs; und endlich c die gesuchte Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit, welche nach dieser Formel statt finden sollte, wird niemals wirklich erreicht, weil die Luft während ihrer Bewegung sich an den Wänden des Schornsteins reibt, und dadurch bedeutend aufgehalten wird.

Um den Einflufs dieses Widerstandes mit genügender Genauigkeit kennen zu lernen, hat man sich genöthigt gesehen, denselben durch Versuche zu prüfen. Sie haben zu dem Resultate geführt, dafs er mit der Länge der Schornsteinröhren zunimmt, dagegen durch Erweiterung derselben

Digitized by Google

in gleichem Verhältnisse wieder vermindert werden kann; dafs er bei zunehmender Geschwindigkeit der Bewegung in steigendem, wiewohl nicht in quadratischem Verhältnisse gröfser wird; dafs er in Schornsteinröhren von Eisenblech geringer ist, als in solchen von Steinen, die mit Mörtel getüncht sind, und überhaupt, dafs bei bekannter Höhe, Länge und Weite des Schornsteins, so wie bekanntem Unterschiede der äufseren und inneren Temperatur, die wirkliche Geschwindigkeit mit Hülfe einer Formel von der Gestalt

$$c = \sqrt{\left(\frac{4g\,H\,t}{267} \times \frac{1}{1 \times \frac{A\,l}{d\,(1+0{,}00375\,t)}}\right)}$$

bestimmt werden kann*).

l bezeichnet die Länge des Schornsteins, welche nur bei solchen, die senkrecht über dem Roste emporsteigen, mit der Höhe gleichbedeutend ist; d der Durchmesser und A eine Zahl, welche durch Versuche je nach der Beschaffenheit des Materials, welches die Wände des Schornsteins bildet, besonders ausgemittelt werden mufste. Der Werth von A ändert sich eigentlich auch von einer Geschwindigkeit zur andern. Da jedoch die verschiedenen Geschwindigkeiten, die bei der Bewegung der Luft in Schornsteinen vorkommen können, innerhalb ziemlich engen Gränzen liegen, so ist es für den Zweck unserer Untersuchung vollkommen genügend, für A einen mittleren Werth anzunehmen. Man kann setzen:

für Schornsteine, deren Wände mit Mörtel überzogen sind,

$$A = 0{,}06\text{**)}$$

für Röhren aus Eisenblech, in deren Innerem sich noch kein Rufs angesetzt hat,

$$A = 0{,}045.$$

*) Zu vergleichen d. Studien des Göttingischen Bergmännischen Vereins. Bd. 4. St 200.

**) Zu vergl. a. angef. Orte, St. 207.

Digitized by Google

Es ist zu bemerken, dafs die Formel Schornsteine voraussetzt, deren Innenwände noch frei von Ansätzen und die überall von gleicher Weite sind, ferner eine zwar erwärmte im Uebrigen aber reine Luft; denn unter solchen Verhältnissen sind die Versuche angestellt worden.

Nun sind aber die Schornsteinkanäle selten ganz regelmäfsig gebildet, oder erhalten sich doch nicht dauernd in diesem Zustande. Die Luft, welche sie durchströmt, ist nie rein, vielmehr stets mit Kohlensäure, Wasserdampf und Rauch in veränderlichen Verhältnissen gemengt. Hierzu kommt noch, dafs für eine gehörige Ausgleichung des inneren Bewurfs der Röhren gewöhnlich keine besondere Sorge getragen wird, dafs die Luft am Roste, zwischen dem Brennmateriale aufgehalten wird, endlich mehr oder weniger ungünstige Witterungsverhältnisse. Lauter Umstände, welche dazu beitragen mögen, den Zug noch mehr zu vermindern, die jedoch, da sie mannichfaltigem Wechsel unterliegen, mit Sicherheit keiner Rechnung unterworfen werden können.

Wir haben um so weniger Bedenken getragen, sie vorläufig ganz unberücksichtigt zu lassen, da es in der Regel nicht sowohl darauf ankommt, in einem gewissen Falle die Geschwindigkeit des Zugs genau bestimmen zu können, als vielmehr mit den Grundsätzen vertraut zu seyn, durch deren Befolgung ein genügend kräftiger Zug mit Sicherheit erzielt wird.

In der folgenden Tabelle findet man die theoretische Geschwindigkeit für einige Fälle mit der nach obiger Formel berechneten, und mit der durch direktes Messen in Schornsteinen *) gefundenen Geschwindigkeit zusammengestellt.

*) Die Resultate dieser Messungen sind aus Peclets bekanntem Werke über die Wärme entnommen.

Digitized by Google

Schornsteine von Eisenblech.

Höhe über dem Roste.	Innerer Durchmesser.	Temperatur-unterschied in Graden C.	Geschwindigkeit in Metr.		
			gemessen.	berechn.	theoret.
4,11 Metr.	0,095 Metr.	66	1,67	2,00	4,47
10,58	0,095	136	2,93	3,59	10,30
13,98	0,095	162	3,32	3,88	12,80
16,78	0,095	170	3,50	4,40	14,50

Man sieht aus dieser Vergleichung, dafs die sogenannte theoretische Geschwindigkeit, ohne Kenntnifs des Reibungswiderstandes auch nicht das entfernteste Urtheil über die Stärke der in einem überall gleich weiten und mit warmer Luft angefüllten Rohre, wirklich statt findenden Bewegung erlaubt. Der Grund, warum selbst die mit Rücksicht auf Bewegungshindernisse berechnete, mit der direkt gemessnen Geschwindigkeit nicht ganz übereinstimmt, und warum erstere eigentlich nur die Gränze der unter den günstigsten Umständen möglichen Geschwindigkeit andeutet, ist vorher erörtert worden.

Die Theorie verspricht, dafs durch Erhöhung der Schornsteine bei gleichbleibender Temperatur die Geschwindigkeit verstärkt werde. Da jedoch mit der Höhe auch die Länge, und folglich der Reibungswiderstand zunimmt, so werden höhere Schornsteine nur dann unbedingt vortheilhaft wirken, wenn in gleichem Verhältnisse mit der Höhe auch die Weite vergröfsert worden ist. In jedem anderen Falle zeigt sich der wirkliche Nutzen der Höhe weit geringer.

Den Einflufs der Höhe und Weite der Schornsteine auf die Stärke des Zugs wird man am besten aus folgender Tabelle übersehen. Die mittlere Erhöhung der inneren über die äufsere Temperatur ist dabei zu 100° angenommen. Soll sie irgend eine andere Anzahl Thermometergrade, z. B. t° betragen, so findet man die entsprechenden Geschwindigkei-

Digitized by Google

ten sehr leicht, indem man die in der Tabelle angegebnen, mit $\left(\frac{\sqrt{t}}{10}\right)$ multiplicirt.

Höhen Par. Fufs.	Geschwindigkeiten bei einem Durchmesser von					
	0,5	1	2	2,5	3	4 Fufs.
10	8,84	9,93	10,4	10,8	10,9	11,1
20	10,5	12,5	14,0	—	—	—
30	11,3	13,9	16,2	—	—	—
40	11,8	14,9	17,7	18,5	19,0	19,9
50	12,1	15,5	18,8	19,7	20,5	21,5
60	12,3	16,0	19,7	20,8	21,7	22,9
70	—	16,4	20,4	21,7	—	—
80	—	16,7	21,0	22,7	—	—
90	—	16,9	21,5	—	—	—
100	12,8	17,0	21,9	23,5	24,7	26,1
200	13,2	18,1	24,2	26,4	28,2	31,0

Diese Uebersicht lehrt, dafs bei gemauerten und ganz offnen Schornsteinen von 0,5 Fufs Durchmesser, eine Höhe über 20—30 Fufs; von 1 Fufs Durchmesser eine Höhe über 40 Fufs; bei 2 Fufs Durchmesser eine Höhe über 60 Fufs u. s. w. verhältnifsmäfsig nur geringen Vortheil bringt. Ueberhaupt findet man, dafs wenn die Luft vom Augenblicke des Eintritts in den Ofen bis zum Austritte aus dem Schornsteine überall sich mit gleicher Geschwindigkeit bewegen soll, so wie es die aufgestellte Formel und die hiernach berechnete Tabelle voraussetzt, der beste Theil der Zugkraft von den Hindernissen verzehrt wird und in keinem Falle ein sehr starker Zug gewonnen werden kann.

Diese Verhältnisse ändern sich in mehreren wesentlichen Punkten, sobald die Luft durch eine engere Einmündung in den Schornstein gelangt.

Digitized by Google

Setzen wir voraus, dafs die Luft, welche sich in dem Canale erhebt, durch keine andere Oeffnung als die lichte Rostfläche in denselben eindringen kann, so folgt für unveränderte Einflufsgeschwindigkeit ein um so langsameres Aufsteigen im Schornsteine, je gröfser seine Weite gegen die der Einmündung. In demselben Mafse aber vermindert sich der Reibungswiderstand an den Wänden des Rohrs, so dafs bei einer verhältnifsmäfsig zu der Weite des letzteren engen Einmündung, fast die ganze Zugkraft, welche der Schornstein nach Mafsgabe seiner Höhe und Temperatur gewähren kann, der Einflufsgeschwindigkeit zu Gute kommt.

Auch dieses Verhalten wird aus einer tabellarischen Uebersicht am deutlichsten erhellen.

Denken wir uns zu dem Ende drei verschiedene Fälle, in welchen sich der Flächeninhalt eines Querschnittes des Schornsteins zu dem der Oeffnungen zwischen den Roststäben verhält,

wie 9 : 1 ; wie 4 : 1 ; wie 2 : 1 ;

so findet man für verschiedene Höhen der Schornsteine und den mittleren Temperaturunterschied von 100° die entsprechende Geschwindigkeit v, womit die Luft durch den Rost zieht, und die Geschwindigkeit c der Bewegung im Schornsteinrohr selbst*).

*) Diese Geschwindigkeiten in Par. Fufs ausgedrückt, sind nach der Formel:

$$v = \sqrt{\frac{0{,}225\ t\ H}{1 + \frac{\mu^2 d^4}{D^4} \cdot \frac{A\,l}{DS}}} \quad \text{und} \quad c = v \frac{\mu\, d^2}{D^2}$$

berechnet worden (zu vergl. a. a. O. St. 211) D. und d bedeuten die Weite des Schornsteins und der Einflufsmündung beide kreisförmig gedacht; A den Coefficienten der Reibung und zwar hier für gemauerte Schornsteine $A = 0{,}06$; μ den sogenannten Zusammenziehungscoefficienten der einströmenden Luft, der hier gleich 0,9 gesetzt ist; endlich ist $T = 1 + 0{,}00375\ t$ zu setzen.

Digitized by Google

F : f = 9 : 1.

Höhe.	Geschwindigkeiten für einen Durchmesser von 1 Fufs		2 Fufs		3 Fufs		theoret. Geschwindigkeit.
	v	c	v	c	v	c	
20	21,1	2,1	21,1	2,1	21,1	2,1	21,2
40	29,6	3,0	—	—	—	—	30,0
60	36,1	3,6	36,4	3,6	36,5	3,7	36,7
80	41,4	4,1	—	—	—	—	42,4
100	46,1	4,6	46,7	4,7	47,0	4,7	47,2
	F : f = 4 : 1						
20	20,6	4,6	20,9	4,7	21,0	4,7	
40	28,3	6,4	—	—	—	—	
60	33,7	7,6	35,1	7,9	35,6	8,0	
80	37,9	8,5	—	—	—	—	
100	41,4	9,3	44,0	9,9	45,1	10,2	
	F : f = 2 : 1						
20	19,4	7,8	20,3	8,1	20,6	8,2	
40	25,5	10,2	—	—	—	—	
60	29,3	11,7	32,4	13,0	33,7	13,5	
80	31,9	12,8	—	—	—	—	
100	33,9	13,6	39,0	15,6	41,3	16,5	

Man ersieht aus diesen Tabellen, dafs bei verhältnifsmäfsig engen Einmündungen der Widerstand an den Wänden der Schornsteine so wenig ausmacht, dafs die Luft durch Rostöffnungen von sehr ungleichem Flächeninhalte, doch mit ungefähr gleicher, und zwar beinahe mit der theoretischen Geschwindigkeit einströmt.

Erwägt man nun, dafs der eigentliche Zweck des Zugs darauf hinausläuft, dem Brennmateriale eine hinlänglich grofse

Luftmenge mit recht grofser Geschwindigkeit zuzuführen, so mufs es in die Augen springen, dafs dieser Zweck am vollkommensten erreicht wird, wenn man den Schornstein weit, seine Zuflufsöffnungen hingegen enge macht. Aber es ergibt sich zugleich, dafs der hieraus hervorgehende Vortheil begränzt ist; denn wenn der Querschnitt des Schornsteins neunmal so grofs ist, als derjenige seiner unteren Oeffnung, so strömt die Luft mit einer von der theoretischen kaum verschiedenen Geschwindigkeit ein. Durch eine gröfsere Weite kann also nichts mehr gewonnen werden. Ja selbst wenn der Querschnitt des Rohrs nur viermal so viel beträgt als die Summe der Oeffnungen, durch welche die Luft einzieht, geht durch die Reibung an den Seitenwänden nur wenig verloren. Dieses letztere Verhältnifs wird daher in der Regel genügend seyn, und dasselbe nicht beträchtlich zu überschreiten, sogar durch die Vorsicht geboten. Denn die warme Luft, während sie sich im Rohre erhebt, kühlt sich an den kälteren Seitenwänden fortwährend ab, so dafs die Temperatur am oberen Ende bedeutend niedriger als am unteren Ende steht. Dieser Verlust nun, welcher die Zugkraft trifft, ist um so gröfser, je längere Zeit die warme Luft mit den kälteren Seitenwänden in Berührung bleibt, und je gröfser die abkühlende Fläche im Verhältnifse zur Luftmenge, welche damit in Berührung kommt. Gesetzt z. B. man habe einem Schornstein 2 Fufs innere Weite gegeben, während 1 Fufs genügte, um den Einflufs der Widerstände zu beseitigen, so hat man durch diese unvortheilhafte Berechnung die Wandfläche verdoppelt; man verdoppelt also auch den Wärmeverlust. Der Querschnitt des Kanals ist aber nunmehr viermal so grofs als erforderlich geworden; die denselben durchströmende Luft wird sich also viermal so lang darin aufhalten; folglich auch viermal so starke Abkühlung; und überhaupt wegen der doppelten Berührungsfläche eine zweimal vierfache oder achtfache

Digitized by Google

Abkühlung. Hätte man in einem Schornsteine von 1 Fufs Durchmesser und übrigens gleichen Verhältnissen eine Erniedrigung der Temperatur von 100 auf 94° beobachtet, so würde sie sich bei dem von 2 Fufs Durchmesser von 100 bis zu 52° vermindern, oder die mittlere Temperatur der Schornsteinluft würde im ersten Falle 97° im andern aber nur 76° betragen, es müfste sich also im letzteren Falle ein ziemlich bedeutender Verlust an Zugkraft ergeben.

Die Gröfse des inneren Querschnitts der Schornsteine ist also von der Gröfse der Oeffnungen abhängig, durch welche die Luft zuströmt und soll in der Regel ungefähr das vierfache der letzteren betragen. Eine beträchtlich grössere, gleich wie eine beträchtlich geringere Weite lähmt den Zug, erstere durch Herabstimmung der Temperatur, letztere durch Vermehrung der Reibung.

Bei der vorhergehenden Untersuchung über die gegenseitige Beziehung der Höhe zur Weite der Schornsteine wurde die Temperatur im Innern derselben nicht besonders in Betracht gezogen. Man weifs, dafs die Temperatur einen Einflufs übt, der derjenigen der Höhe des Schornsteins ganz ähnlich ist; die Geschwindigkeit vergröfsert sich nämlich im Verhältnifs zur Quadratwurzel aus der Anzahl Thermometergrade, um welche die innere Luft höher erwärmt ist als die äufsere. Es ist nicht unwichtig, hinzuzufügen, dafs dieses Verhältnifs von den Hindernissen der Bewegung fast unabhängig ist, ja dafs sogar bei höheren Temperaturen, der Reibungswiderstand wegen der gröfseren Dünne der Luft verhältnifsmäfsig etwas verringert wird. Gleichwohl wirkt Temperaturerhöhung, auch ohne den damit verknüpften Wärmeverlust in Anschlag zu bringen, nicht unbedingt vortheilhaft. Die Geschwindigkeit der Bewegung im Zugrohr wird zwar immer dadurch vermehrt, allein der eigentliche Zweck des Zugs, dem Brennmateriale eine möglichst grofse Menge Luft

Digitized by Google

zuzuführen, wird nicht auf gleiche Weise dadurch gefördert.

Um diesen anscheinenden Widerspruch zu erklären, mufs man in Erwägung ziehen, dafs sich die Luft, indem sie sich erwärmt, auch ausdehnt und zwar *im Verhältnisse zu der Anzahl Thermometergrade, um welche die Temperatur gestiegen ist.* Soll nun durch eine Oeffnung von bekannter Weite von verschieden erwärmter Luft immer eine gleiche Gewichtsmenge ausströmen, so mufs offenbar die Geschwindigkeit gerade so zunehmen, wie der Umfang der Luft zugenommen hat, z. B. sich verdoppeln, wenn dieser sich verdoppelt hat u. s. w., kurz *sie mufs zunehmen im Verhältnisse zu der Anzahl Thermometergrade, um welche die Temperatur gestiegen ist;* in der That aber vergröfsert sie sich nur wie die Quadratwurzel aus dieser Zahl, d. h. in einem weit geringeren Verhältnisse. Erhöhung der Temperatur im Schornsteine wird also auch nicht unbedingt eine Verstärkung des Zugs (d. h. Vermehrung der zuströmenden kalten Luft) zur Folge haben.

In welcher Art die Verstärkung des Zugs von dem Unterschiede der äufseren und inneren Temperatur abhängt, wird am deutlichsten aus der folgenden Uebersicht hervorgehen.

Unterschiede der Temperatur.	Verhältnifs der Luftmengen, wenn sich die Länge zur Weite des Schornsteins verhält, wie:			
	5 : 1	10 : 1	20 : 1	40 : 1
50	1,595	1,501	1,351	1,153
100	1,967	1,862	1,696	1,464
150	2,134	2,033	1,866	1,630
200	2,214	2,117	1,958	1,723
250	2,245	2,152	2,006	
300	2,255	2,170	2,028	1,813
350	2,242	2,165	2,033	
400	2,222	2,152	2,029	1,835
500				1,830

Digitized by Google

Die Zahlen in der zweiten bis fünften Spalte zeigen das Verhältnifs, in welchem die Luftmengen sich verändern, wenn bei gegebener Höhe und Weite des Schornsteins, der Unterschied der inneren gegen die äufsere Temperatur zunimmt. Die Luftmengen selbst werden gefunden, indem man diese Zahlen mit dem Quadrate des Durchmessers und der Quadratwurzel aus der Höhe des Schornsteins multiplicirt. *)

Man sieht, dafs die Quantität der Luft, welche für die Verbrennung gewonnen wird, durch Erhöhung der Temperatur verhältnifsmäfsig nur wenig vergröfsert werden kann, und dafs sogar über eine gewisse Gränze der Wärmezunahme hinaus wieder Verminderung eintritt. Diese Gränze tritt um so später ein, je bedeutender die Höhe des Schornsteins gegen die Weite desselben.

Dieses Verhalten bleibt im Wesentlichen ungeändert, wenn die warme Luft durch eine engere Einmündung in den Schornstein gelangt. *Eine Erhöhung der mittleren Temperatur der Schornsteinluft über* 150° *hinaus ist daher unter den gewöhnlichen Verhältnissen wenigstens nutzlos.*

Es ist in dem Vorhergehenden erklärt worden, warum der Zug ungemein befördert wird, wenn man den Oeffnungen, durch welche die Luft zu dem Brennstoff tritt, eine geringere Weite gibt als dem Schornsteine. Andere Verengerungen dürfen jedoch ohne Nachtheil für die Zugkraft nicht vorkommen, denn die Luft, welche sich in den weiteren Räumen nur langsam bewegt, mufs, um die Engen zu durchdringen, eine gröfsere Geschwindigkeit annehmen, und folglich einen

*) Diese Luftmengen beziehen sich auf Pariser Kub. Fufs und auf die herrschende Temperatur. Zur Bestimmung derselben kann man sich der Formel

$$M = \frac{406\ d^2}{267 + t} \sqrt{\left(\frac{t\ H}{28 + \frac{1}{d\,(1 + 0{,}00375\,t)}} \right)}$$

bedienen.

Theil der Druckhöhe d. h. des äufseren Uebergewichtes dafür in Anspruch nehmen.

Z. B. Der Ofenraum über dem Roste ziehe sich beim Uebergang in den Schornstein wieder zu einer der offenen Rostfläche gleichen Oeffnung zusammen, so wird der Theil der Druckhöhe, welcher den Einflufs durch den Rost bewirkt, noch einmal erfordert. Kommt eine solche Verengerung in Folge der Einrichtung des Heitzapparates dreimal vor, so wird dieselbe Druckhöhe dreimal nothwendig u. s. w. Kurz, jede beträchtliche Verengerung im inneren Raume des Ofens oder Schornsteins erheischt eine entsprechende Erhöhung des Zugrohrs. Man sieht hieraus, von welcher Wichtigkeit es ist, bei der Construktion unserer Oefen und Schornsteine alle unnöthigen Verengerungen zu vermeiden.

Einzelne Erweiterungen über die Gränze der Schorsteinweite schaden begreiflich viel weniger, und es fliefst daraus die Regel: überall bei Ofenkonstruktionen, wo Erweiterungen unvermeidlich sind oder zu der Natur der Einrichtung gehören, *den Verbindungsöffnungen, einen dem Querschnitte des Schornsteins wenigstens gleichen Querschnitt zu geben.*

Bei gröfseren Anlagen läfst sich zuweilen der Schornstein nicht unmittelbar an den Ofen anbringen, so dafs zwischen beiden ein mehr oder weniger langer Verbindungskanal erforderlich wird. Wiewohl hierdurch die Länge des Schornsteinrohrs ohne gleichzeitige Vermehrung der Höhe, vergröfsert wird, so ist doch die daraus hervorgehende Verminderung der Zugkraft nur unbedeutend, wenn der Querschnitt des Kanals überall dem des eigentlichen Schornsteins gleich, und seine Seitenwände vor dem abkühlenden Einflusse der Umgebungen gesichert sind. Hauptsächlich aus dem letzteren Grunde ist es vortheilhaft, dergleichen Verbindungskanäle unter die Erde zu legen.

Digitized by Google

Auf ganz ähnliche Weise, wie die Verengerungen im inneren Raume der Oefen und Schornsteine, schadet der Wind der Lebhaftigkeit des Zugs. In der Regel ist zwar die Richtung des Windes derjenigen des Zugs nicht direkt entgegengesetzt; aber selbst bei horizontaler Richtung wirkt er gleichsam die Ausmündung des Schornsteins zu verengern, indem er den Rauch nöthigt, in um so schieferer Richtung auszuströmen, je geringer die Geschwindigkeit des letzteren gegen seine eigne ist.

Je nach der horizontalen Geschwindigkeit des Windes gegen die des vertikal gerichteten Zugs aus dem Schornsteine, ergeben sich ungefähr folgende Verengerungen der Ausmündung des letzteren.

Geschwindigkeit des ausströmenden Rauchs, die des Windes = 1 gesetzt.	Bleibende Oeffnung, den Querschnitt des Schornsteins = 1 gesetzt.*)
2	0,895
1	0,707
$\frac{2}{3}$	0,557
$\frac{1}{2}$	0,417
$\frac{1}{3}$	0,316
$\frac{1}{4}$	0,209
$\frac{1}{5}$	0,162
$\frac{1}{10}$	0,063.

Es ist klar, dafs durch diese Zusammenziehungen der oberen Schornsteinöffnung die Lebhaftigkeit des Zugs geschwächt wird und dafs der Nachtheil um so gröfser wird,

*) Diese Verhältnisse beziehen sich sowohl auf viereckige wie cylindrische Schornsteine. Im letzteren Falle bildet ein durch die Axe der schief ausströmenden Rauchsäule winkelrecht geführter Durchschnitt eine Ellipse, deren Flächeninhalt zu dem eines Querschnittes des Schornsteins sich verhält, wie der Sinus des Neigungswinkels der schiefen Rauchsäule zur Einheit.

Digitized by Google

je geringer die Geschwindigkeit des ausströmenden Rauchs gegen die des Windes.

Soll demnach auch bei ungünstiger Witterung der Zug, wenn nicht mit ungeschwächter Kraft, doch mit genügender Lebhaftigkeit fortdauern, so mufs die Höhe der Schornsteine im Voraus so berechnet werden, dafs ohne Nachtheil auf die Lebendigkeit der Verbrennung ein Theil derselben disponibel bleibt, um den Austritt aus dem Schornsteine selbst bei starker äufserer Luftbewegung zu erzwingen.

Nun beträgt die gewöhnliche Geschwindigkeit des Windes ungefähr 15 Pariser Fufs, und steigt an der Oberfläche der Erde oder in geringerer Höhe über derselben, anhaltend nicht leicht über 30 Par. F. Wenn daher der Schornstein um so viel über die, ohne Rücksicht auf den Einflufs des Windes berechnete Höhe erhöht wird, dafs die warme Luft mit $\frac{2}{3}$ der Geschwindigkeit eines starken Windes oder mit ungefähr 20 F. Geschwindigkeit ausströmen kann, so kann selbst bei den ungünstigsten *anhaltenden* Windverhältnissen, durch den Einflufs derselben die Ausmündung des Schornsteins nur zur Hälfte geschlossen werden; es wird folglich Oeffnung genug bleiben, um selbst dann, wenn die Beschaffenheit des Brennmaterials einen sehr starken Zug erfordert, keine Störung desselben befürchten zu lassen.

Die Geschwindigkeit von 20 Fufs erfordert bei 100° Temperatur im Schornstein, eine Erhöhung desselben von ungefähr 20 Fufs; bei 200° Temperatur von 10 Fufs, u. s. w.

Um so viel müssen also die Schornsteine, oder der Temperaturunterschied der inneren gegen die äufsere Luft höher werden, als es ohne Rücksicht auf den Wind erforderlich wäre.

Man begreift hiernach, warum Schornsteine, welche überhaupt nicht höher sind als 20 Fufs, zwar bei ruhiger Luft recht brauchbar seyn können, jedoch bei eintretender ungünstiger Witterung so leicht aufhören ihre Function zu erfüllen.

Digitized by Google

Bei gehöriger Beobachtung aller dieser Vorschriften und übrigens genügender Erfahrung hinsichtlich der Natur des zu verwendenden Brennmaterials, kann es jetzt nicht mehr schwer fallen, die Dimensionen eines Schornsteins im Voraus und mit Sicherheit so zu bestimmen, dafs er seinem Zwecke ganz und zu jeder Zeit entspricht.

Als Beispiel wähle ich einen Wasserverdampfungsapparat der mit Steinkohlen geheitzt werden soll.

Steinkohlen erfordern, um mit möglichstem Nutzen verwendet werden zu können, einen ziemlich lebhaften Zug, d. h. eine Schornsteinhöhe von 50 — 60 Fufs, wenn die Feuerluft nach vollständiger Benutzung unter dem Dampfkessel mit einem mittleren Unterschiede von wenigstens 100° über die äufsere Temperatur in den Schornstein abzieht. Man rechnet bei gut geleiteter Verbrennung 7 Pfund Dampf auf 1 Pfund Steinkohlen.

Angenommen nun, es sollen stündlich 600 Pf. Wasserdampf erzeugt werden, so müssen in derselben Zeit fast 90 Pf. Steinkohlen verbrannt werden.

Zur vollständigen Verbrennung von 1 Pfund Steinkohle werde 9,66 Pf. Luft bezogen auf die Temperatur von 115° (nämlich 100° über die herrschende mittlere Temperatur) 115 K. F. Luft erfordert; mithin stündlich $155 . 90 = 13950$ Par. K. F. Mit dieser zur Verbrennung nothwendigen Luftmenge, geht jedoch stets eine beträchtliche Menge Luft durch den Rost, welche nicht zur Verbrennung gelangt und dieser zweite Theil beträgt nach dem Urtheile erfahrner Pyrotechniker, bei Steinkohlenbrand eben so viel als der erstere.

Für 90 Pfund Steinkohlen, welche stündlich verbrennen sollen, mufs daher die Einrichtung so getroffen werden, dafs wenigstens das doppelte der durchaus nothwendigen Luftmenge oder 27900 K. F. durch die Rostöffnungen gelangen kann.

Digitized by Google

Diefs entspricht auf die mittlere Zuflufsgeschwindigkeit von 30 Fufs berechnet, einer offnen Rostfläche von 0,25 Q. F.

Unter offner Rostfläche während der Verbrennung kann jedoch unmöglich der ganze zwischen den verschiedenen Roststäben gestattete lichte Raum verstanden werden, indem der Rost mit dem Brennmateriale sorgfältig bedeckt wird, mithin ein grofser Theil der Oeffnungen absichtlich zugelegt, ein anderer durch die Schlacken ganz verstopft wird. Ueber die Gröfse des gesammten noch bleibenden offnen Raumes kann daher nur die Erfahrung annähernd entscheiden. Nun führt Peclet als das für Steinkohlenfeuerung vortheilhafteste Verhältnifs an, dafs der Schornstein gleichen Querschnitt mit der lichten Rostfläche erhalte.

Früher wurde aber gezeigt, dafs die Querschnitte des Schornsteins ungefähr das 4fache von dem der Einflufsöffnungen betragen müsse. Es ist demnach anzunehmen, dafs bei Steinkohlenfeuerung, und bei regelmäfsiger Wartung derselben ungefähr der vierte Theil der Rostöffnung, wirklich offen bleibt. In unserem Beispiele findet man demnach den Gesammtzwischenraum zwischen den Roststäben zu 1 Q. F. und die ganze Rostfläche, wenn, wie es gewöhnlich geschieht, die Roststäbe 3 mal so breit wie die Oeffnungen genommen werden, zu 4 Q. F., den Querschnitt des Schornsteins zu 1 Q. F. bei einer Höhe von 50 — 60 Fufs, wozu aber noch wegen des Widerstandes der Luft 10 — 20 F. hinzuzurechnen. Die Höhe eines gut ziehenden Schornsteins, für Steinkohlenfeuerung mufs also wenigstens 60 F. betragen; wobei noch vorausgesetzt ist, dafs die Züge um die Dampfkessel, wenn deren angebracht sind, wenigstens gleiche Weite mit dem Schornsteine erhalten, und dafs überhaupt keine bedeutenden Verengerungen vorkommen.

Die Grundlagen dieser Berechnung in so fern sie das Brennmaterial betreffen, ändern sich natürlich von einem zu dem anderen. So nimmt man häufig an, dafs Holz nur halb

Digitized by Google

so viel lichte Rostfläche als die Steinkohlen bedarf; dafs Braunkohlen eine gröfsere Rostfläche nöthig haben. Es sind diefs Verhältnisse, über welche durchaus nur die Erfahrung entscheiden kann, über welche man sich übrigens bei sonst richtiger Feuerungsanlage am leichtesten ein sicheres Urtheil verschafft.

Bemerkungen über die beiden Abhandlungen „Theorie der Cämentation von Leplay und Laurent“ und „Ueber die Cämentation des Eisens von Laurent. Zweiter Theil“;*)

von Prof. *Degen* in Stuttgart.

Diese beiden Abhandlungen enthalten sehr interessante Thatsachen über die Reduktion verschiedener Metalle aus ihren Oxyden, und die Kohlung des Eisens unter verschiedenen Umständen; die Folgerungen, welche aus denselben abgeleitet sind, dürften jedoch zum Theil noch in Zweifel zu ziehen seyn. Dieses werde ich in dem Folgenden darzuthun versuchen, da der Gegenstand zu den interessantesten in der Chemie gehört.

Das Resultat der in der ersten Abhandlung aufgeführten Thatsachen ist nach den Verfassern:

1) Dafs die Reduction der Metalle nur unter Vermittlung gasförmiger Körper stattfinde, unter denen im Grofsen das Kohlenoxydgas die Hauptrolle spiele.
2) Dafs die Bekohlung des Eisens nur durch Kohlenwasserstoffgas oder ein anderes Gas bewirkt werde.

Was den ersten Punkt betrifft, so ist durch die angestellten Versuche bewiesen worden, dafs verschiedene Metalloxyde

*) Diese Abhandlungen sind mitgetheilt in den Annal. de Chimie et de Physique Bd. LXV. S. 403 u. 417. D. Red.

Digitized by Google

durch Kohlenoxydgas bei starker Glühhitze reduzirt werden, und es sind Versuche von Berthier angeführt, nach welchen eine Masse Eisenoxyd, die in Kohle eingefüttert, geglüht wird, zuerst ganz in Oxydul reduzirt wird und keine Bildung von metallischem Eisen statt findet, so lange sich in der Masse noch etwas unzersetztes Oxyd befindet. Hiezu wird bemerkt, dafs, wenn der feste Kohlenstoff das reduzirende Agens wäre, man annehmen müfste, dafs er durch eine Schicht Eisenoxydul, von mehr oder weniger Dicke, hindurchgehe, ohne sie zu reduziren, und der Schlufs gezogen, dafs hier ein gasförmiger Körper die Reduktion bewirken müsse. Allein gerade in diesem Falle scheint die Reduktion nicht blos durch ein Gas, das mit allen zu reduzirenden Theilen in Berührung kommt, bewirkt zu werden, denn wenn dieses der Fall wäre, so wäre nicht einzusehen, warum das Gas, das sich doch langsam durch die engen Zwischenräume bewegen mufs, nicht aufsen schon metallisches Eisen erzeugen könnte, während sich innen noch etwas Oxyd befindet. Die Erscheinung erklärt sich aber sehr wohl, wenn man annimmt, dafs hier dasselbe eintritt, was bei der Zersetzung des Wassers durch die Volta'sche Säule statt findet. Man denke sich nämlich eine Reihe von Eisenoxydmolekulen, und an dem einen Ende Kohle, an dem andern Eisenoxyd, so wird die Kohle, welche sich mit dem Sauerstoff des ihr zunächst liegenden Oxydulmolekuls zu verbinden strebt, eine ähnliche Anziehungskraft äufsern, wie der positive Pol der Säule, während der Sauerstoff, den das Oxyd mehr enthält, als das Oxydul, das Eisen des letzten Oxydulmolekuls am andern Ende ebenso anziehen wird, wie der negative Pol der Säule. Die Folge wird seyn, dafs alle Sauerstoffmolekule um ein Atom weiter gegen die Kohle rücken, und der am einen Ende frei gewordene Sauerstoff wird sich mit der Kohle, so wie das am andern Ende frei gewordene Eisen mit dem Sauerstoffüberschufs des Oxyds verbinden.

Digitized by Google

Die andere angeführte Thatsache, dafs Eisenoxydul das mit Kohle in Berührung ist, in starker Glühhitze in metallisches Eisen verwandelt wird, läfst sich allerdings nicht auf die eben angegebene Weise erklären, allein nicht minder unerklärlich ist es, dafs der Kohle zunächst kein Kohleneisen gebildet werden soll, so lange im Innern der Masse Oxydul vorhanden ist, wenn man auch annimmt, dafs die Reduction durch Kohlenoxydgas geschehe; da ja die Bedingungen der Bekohlung überhaupt vorhanden sind, indem unbestreitbar die Bekohlung wenigstens dann eintritt, wenn alles Oxydul reduzirt ist.

Diese Erscheinung könnte eher zu der Vermuthung Anlafs geben, dafs Kohlenstoff mit grofser Leichtigkeit unter diesen Verhältnissen durch das Eisen bis zu dem Oxydul dringen könne.

Wenn also auch bewiesen ist, dafs die Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxydgas statt finden kann, so ist noch nicht bewiesen, dafs sie immer durch dasselbe statt finden mufs, wenn sie in Gegenwart von Kohle vorgeht, und der einzige Grund dafür, dafs *alle* Reduktionen unter den Umständen, von denen hier die Rede ist, durch Gase bewirkt werden, ist der, dafs man nicht annehmen könne, dafs feste Körper unmittelbar auf einander wirken, und, dafs bei ihnen eine Cämentation d. h. die Uebertragung eines Stoffes von Molecul zu Molecul statt finde. Nun aber gibt es viele Beispiele wo dieses entschieden statt findet. Es ist z. B. bekannt, dafs, wenn Kupfer in einer Umgebung von Kupferoxyd geglüht wird, dasselbe bis zu einer beträchtlichen Tiefe in Oxydul umgewandelt wird, während das zunächst liegende Oxyd selbst in Oxydul übergeht. Hier kann doch die Reduktion und Oxydation nicht wohl durch ein Gas bewirkt werden.

Der zweite Satz, dafs die Kohlung des Eisens, und dessen Verwandlung in Stahl und Roheisen immer eine Wirkung des

Digitized by Google

Kohlenwasserstoffgases oder eines andern Kohle haltigen Gases sey, wird aus der Thatsache hergeleitet, dafs Eisen in einem Raum in Stahl verwandelt wird, in welchem sich zugleich, jedoch ohne Berührung mit demselben, nicht stark geglühte Kohle befindet; während bei Anwendung von stark geglühter Kohle zu demselben Versuch kein Stahl gebildet wird. Die Verfasser müssen annehmen, dafs das kohlende Gas in Gasform in das Eisen eindringe, weil sie die Annahme einer Cämentation für unzulässig erklären. Dafs aber Cämentation überhaupt statt finden könne, dafür spricht das oben angeführte Beispiel von dem Verhalten des Kupfers gegen Kupferoxyd, und dafs das Eisen auch in der Hitze der Stahlbrennöfen nicht so leicht von Gasen durchdrungen werde, das beweist das Entstehen von Blasen an dem Brennstahl.

Diese Blasen entstehen immer da, wo sich Gaarschlacke (an Basis reiches Eisenoxydulsilicat) in dem Eisen eingeschlossen befindet, offenbar indem die eindringende Kohle das Oxydul reduzirt und ein Oxyd des Kohlenstoffs gebildet wird, welches die Blase auftreibt. Könnte nun ein Gas das Eisen durchdringen, so würde das gebildete Kohlenoxyd eben so leicht aus dem Eisen einen Weg finden, als das Kohlenwasserstoffgas in dasselbe, und es würde keine Blase entstehen, welches immer beweist, dafs das eingeschlossene Gas auch bei bedeutendem Druck nicht entweichen konnte.

Uebrigens hat überhaupt das Eindringen der Kohle in das Eisen bei der Brennstahlbereitung gar nichts so Aufserordentliches, denn blos das Bestreben der Eisenatome, die einmal angenommene Lage zu behalten, könnte dem Eindringen des Kohlenstoffs in das Innere wiederstehen. Aber gerade die Unverrückbarkeit der Atome gegen einander findet nicht statt, denn das faserige Eisen wird meistens in dem Stahlbrennofen vollkommen krystallinisch, noch ehe es zu

Digitized by Google

Stahl wird; wie ich bei Versuchen fand, die unter meiner Leitung im Grofsen auf einem Eisenwerke angestellt wurden.

In der zweiten Abhandlung sucht Laurent zu beweisen, dafs der Kohlenstoff flüchtig sey, und dafs er bei der Bildung des Stahls und Roheisens in Dampfgestalt in das Eisen eindringe. Diese Ansicht unterstützt er durch verschiedene Gründe und Versuche.

Er führt an, ein Stück Eisenerz gesehen zu haben, das durch die Form des Hohofens herausgenommen worden und in Gufseisenkörner verwandelt war, die durch Kieselerde von einander getrennt waren. Da die Roheisenkörner einander nicht berührten, so schliefst er, dafs die Reduktion und Kohlung nicht durch Cämentation erfolgt seyn könne. Hier war aber das Eisenoxyd vor der Reduktion wahrscheinlich nicht ganz durch Kieselerde getrennt und die Reduktion und Kohlung konnte erfolgen, so lange der Zusammenhang noch statt fand, der erst durch die darauf folgende Schmelzung zu Körnern getrennt wurde.

Einen weiteren Grund für seine Ansicht findet Laurent darin, dafs bei einem von ihm angestellten Versuche Eisenblech, das in der Nähe von Graphit in einem Porzellangefäfs geglüht wurde, in Stahl verwandelt wurde. Dieses soll beweisen, dafs der Kohlenstoff als Dampf das Eisen gekohlt habe. Allein hier kann wohl angenommen werden, dafs das Kohlenoxydgas, das sich bilden mufste, die Oberfläche des Eisens gekohlt habe und dafs dann die Kohle durch Cämentation in das Innere gedrungen sey. Hiegegen könnte man den in der ersten Abhandlung beschriebenen Versuch, wo Eisen keinen Stahl gab, als es in der Nähe von vorher stark erhitzter Kohle geglüht wurde, anführen. Allein wenn dieser Versuch gegen die Möglichkeit der Kohlung durch Kohlenoxydgas beweisen soll, so mufs er zugleich auch gegen die Möglichkeit der Kohlung durch Kohlendampf beweisen. — Ein Hauptbeweis

Digitized by Google

für die Flüchtigkeit des Kohlenstoffs wird darin gesucht, dafs bei einem Versuch das Innere einer Porzellanröhre in der Nähe eines Stücks Graphit, das darin stark geglüht wurde, sich schwarz färbte. Hier soll der schwarze Fleck ein Sublimat von Kohle seyn. Allein dieses war er ohne Zweifel nicht; denn die Röhre mufste heifser oder doch so heifs seyn, als der Graphit, weil durch sie die Wärme eindrang und es konnte sich also an derselben kein Dampf condensiren. Viel wahrscheinlicher ist es, dafs aus der Porzellanglasur etwas Kali verdampfte, das durch den Graphit zu Kalium reduzirt wurde, welches dann das Silicium oder Aluminium in der Glasur reduzirte. Dieses Schwarzfärben habe ich immer bemerkt, wenn ich einen mit Kohle gefütterten Tiegel, der dem Gebläsefeuer ausgesetzt wurde, mit einem Deckel aus Thon bedeckte.

Ferner ist einer Beobachtung von Regnault erwähnt, nach welcher sich in den Spalten eines Hohofens Graphitblätter fanden; diese konnten nach der Ansicht von Laurent ihre Entstehung blos verdichtetem Dampf verdanken. Ich habe die Beobachtung oft gemacht, dafs, wenn sehr heifses Roheisen einige Zeit an einem Ort steht, wo es etwas erkaltet und dann wieder abfliefst, ein Skelett von sehr schönem Graphit stehen bleibt. Konnte nicht auch in den erwähnten Spalten Roheisen gestanden seyn, das nachher wieder abzufliefsen Gelegenheit fand? Oder wurde vielleicht Kohlehaltiges Gas in den Spalten zersetzt und liefs die Kohle krystallisirt zurück?

Als ein Beweis dafür, dafs das Eisen durch Dämpfe durchdrungen werden könne, wird erzählt, dafs Wasser aus Eisencylindern die vernietet waren verdampfte. Laurent behauptet aber selbst nicht, dafs er versichert sey, die Cylinder seyen ganz dicht gewesen. In der That brauchte der Cylinder auch nur eine kleine Stelle zu haben, die bei dem ungeheuren Druck der heifsen Wasserdämpfe undicht werden konnte und das Wasser mufste entweichen.

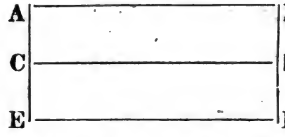
Digitized by Google

Das bisher Angeführte enthielt die Gründe für die Behauptungen der Verfasser und ich glaube in den Bemerkungen dazu gezeigt zu haben, dafs Desoxydation auch durch feste Körper ohne Dazwischenkunft eines Gases denkbar und möglich, dafs die Annahme von der Cämentation des Eisens nicht widerlegt, sondern im Gegentheil wahrscheinlich und dafs die Flüchtigkeit des Kohlenstoffs nicht bewiesen ist.

Schliefslich will ich noch einige Versuche, die ich anstellte, anführen:

Ich schmolz Gufseisen in einem Tiegel und steckte in die flüssige Masse Dräthe von weifsem Eisen, von denen der dickste etwa 2 Linien dick war. Nach dem Erstarren erhielt ich den Klumpen 4 Stunden lang zwischen Kohlen hellroth glühend und zerschlug ihn dann. Die Drähte waren vollkommen in Stahl verwandelt, der ungehärtet ziemlich weich, nach dem Härten aber sehr hart und spröd war. Hier ist wohl nicht an die Wirkung eines Gases zu denken, wenn man nicht annehmen will, dafs die Kohle in dem Roheisen verdampft und so in das weiche Eisen eingedrungen sey.

Bei einem andern Versuche legte ich 2 Plättchen von Stabeisen A B C D und C D E F so zusammen, dafs sie sich mit



den eben gefeilten Flächen C D berührten, und damit sie diese gegenseitige Lage nicht verändern konnte, umwand ich sie mit Drath. Darauf wurden sie in einem Tiegel mit Kohle umgeben und 3 Stunden lang geglüht. Hier mufste der Kohlendampf, wenn solcher die Kohlung bewirkte, zwischen die Flächen C D eindringen und dieselben in Stahl verwandeln, da ein Gas leichter in eine Fuge zwischen 2 Eisenstücken mufs gelangen können, als bis zu einer gewissen Tiefe in das

Digitized by Google

Eisen selbst. Allein die Plättchen zeigten sich nach dem Herausnehmen und Härten nur da hart, wo sie mit Kohle in Berührung gewesen waren und da, wo sie sich gegenseitig berührt hatten weich. Bei dem Zerschlagen fand sich, dafs sie sich da, wo sie mit Kohle in Berührung gewesen waren, bis auf die Tiefe von etwa $\frac{3}{4}$ Linien in Stahl verwandelt hatten.

Darstellung von doppelt kohlensaurem Natron; von Dr. *Fr. Mohr.*

Die Darstellung dieses Salzes im Grofsen wie im Kleinen geschieht jetzt wohl nur durch Hineinleiten von kohlensaurem Gase in halbverwittertes kohlensaures Natron. Es tritt dabei eine Erscheinung ein, die sich in der Chemie unzähligemal wiederholt, nämlich dafs die Entstehung der chemischen Verbindung anfangs langsam und träge vor sich geht, dafs sie aber, sobald sie einmal begonnen hat, rasch und kräftig vorwärts schreitet. So geht auch das kohlensaure Gas anfänglich durch 4 bis 5 Fufs lange, mit Natron gefüllte Röhren hindurch, ohne merkbar verschluckt zu werden; sobald aber einmal die geringste Erwärmung eingetreten ist, geht die Verschluckung so heftig vor sich, dafs man nicht im Stande ist, eine unverschluckte Gasblase durch den Apparat hindurch zu bringen. Bei Erscheinungen, wo Ursache und Wirkung sich wechselweise bedingen, ist dies sehr erklärlich, wie z. B. bei der allmälichen Entzündung von Holzkohlenpulver, bei der Platinwirkung, bei der Oxydation fetter Lappen, geölter Wolle u. dgl.; allein wo die Wirkung der Ursache entgegentritt, ist dies weniger klar, wie z. B. im gegenwärtigen Falle. Man sollte vermuthen, dafs Kälte der Gasabsorption günstig

Digitized by Google

wäre, allein sie wird erst recht heftig, sobald Wärme eingetreten ist, vielleicht auch, Wärme tritt auf, sobald die Verschluckung recht heftig geworden ist, sicherlich aber tritt die Wärme hier der Verschluckung nicht hinderlich entgegen. Bei der Seifenbildung, Pflasterbereitung, Fällungen mit Schwefelwasserstoff, tritt die Erscheinung häufig ein, dafs die chemische Verbindung plötzlich ohne erkennbare Ursache in einem gewaltigen Mafse vorschreitet, gleichsam als verlasse der schon gebildete Theil die Verbindung des noch freien, da die neue Verbindung doch sonst als ein Hindernifs der fernern angesehen werden mufs.

So geschieht es auch beim kohlensauren Natron, dafs anfänglich viel kohlensaures Gas unverschluckt entweicht, und die zweckmäfsige Leitung des Processes eine ununterbrochene Aufmerksamkeit erheischt. Durch eine unbedeutende Aenderung im Apparate ist diese Operation zu ihrer höchsten Vollkommenheit gebracht, weil man nämlich ohne besondere Aufsicht und Mühe das chemische Aequivalent der dabei verwendeten Stoffe an doppelt kohlensaurem Natron erhält. Das dabei zu Grunde liegende Princip ist die Anwendung einer sich selbst regulirenden Gasentwicklung nach Art der Gay-Lussac'schen Wasserstofflampe. Dieses würde schon genügen um den Sinn dieser Mittheilung vollkommen zu verstehen. Zur Deutlichkeit noch folgende Angaben: Das innere Gefäfs, worin sich statt des Zinkes grofse derbe Massen von Kreide oder Kalkstein befinden, ist eine grofse cylindrische Flasche mit abgesprengtem Boden. Der Hals ist durch einen Kork geschlossen, in welchen man das eine Ende eines gut schliefsenden Hahnes mit einem Korkbohrer luftdicht einsetzt. Dies ist nun der Gasbehälter, welcher sich selbst regulirt. Man denke sich das Natronhaltende Gefäfs luftdicht mit dem Hahn in Verbindung, und den Gasbehälter in ein steinernes Gefäfs gesetzt, worin sich rohe

Digitized by Google

Salzsäure befindet, so braucht man nur den Hahn zu öffnen, damit die Salzsäure an die Kreide gelange, und die Gasentwicklung vor sich gehe. Schliefst man den Hahn, oder, was auf dasselbe hinausgeht, ist der abgeschlossene Raum mit Kohlensäure gefüllt, so drückt die noch mehr entwickelte die Salzsäure von der Kreide hinweg, und die Entwicklung steht still; geht wieder Absorption vor sich, so steigt die Salzsäure wieder, u. s. w. — Auf diese Art ist das Natronsalz beständig in einer Atmosphäre von kohlensaurem Gas, ohne dafs man darauf Acht zu haben braucht, und die Operation steht von selbst still, wenn sie vollendet ist, beim Auseinandernehmen des Apparates schliefst man erst den Hahn des Entwicklungsgefäfses, und hat so immer ein Instrument vorräthig, welches beim blosen Drucke der Hand bereit ist, einen reichlichen Strom von kohlensaurem Gase auszugeben. Man kann denselben reguliren, ihn mit Chlorcalcium austrocknen, und ihn deshalb sehr bequem zu gewissen chemischen Operationen benutzen. Man kann mit Leichtigkeit in einem Tage 5 bis 6 Pfund doppelt kohlensaures Natron darstellen, ohne mehr dabei zu thun, als den Apparat zu füllen und zu verschliefsen. Es ist zu bemerken, dafs die Verschluckung zuweilen so stark wird, dafs die Salzsäure im Gasbehälter neben der Kreide hinauf gesogen wird, und sich alsdann in das Natronsalz entleert. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, mufs man eine leere Zwischenflasche einschalten. Die Kreidestücke liegen auf einer kupfernen (oder gläsernen) Scheibe, welche von einem Drathe von oben im Stopfen getragen wird.

Das Einfüllen derselben geschieht so, dafs man den Gasbehälter umkehrt, den Drath in die Mitte richtet, und nun alles mit grofsen Kreidestücken bis $\frac{3}{4}$ Zoll vom Rande fällt; nun setzt man die Kupferplatte auf, und befestigt sie mit einem Stift oder Schraubenmutter an den herabhängenden

Digitized by Google

Drath. Kehrt man um, dafs die Oeffnung unten und der Hahn oben ist, so steht der Apparat fertig da. Das Natronsalz mufs in einem Gefäfse enthalten seyn, dessen Oeffnung zugleich der weiteste Querschnitt ist, weil das lockere Natronsalz, durch die Hitze und das frei werdende Wasser, zu einem sehr harten Kuchen gesteht, den man anders nicht aus dem Gefäfse herausnehmen kann, ohne es zu zerbrechen, wenn sein Hals enger als der Bauch ist. Man fängt die Operation immer damit an, dafs man erst durch völliges Oeffnen des Hahnes einen sehr kräftigen Gastrom hervorbringt, um alle atmosphärische Luft zu vertreiben. Erst wenn dies geschehen ist, und sich keine permanente Gasart der Absorption mehr entgegenstellt, schliefst man das Natronhaltende Gefäfs luftdicht zu.

Betrachten wir die schönen, aber kostspieligen Apparate in Soubeiran's Traité, die zu demselben Zwecke in Frankreich und England verwendet werden, wobei Compressionspumpen, doppelte Hähne, Manometer und Ventile angebracht sind, und wobei man dennoch häufig nachsehen mufs, um zur rechten Zeit nachzupumpen, so leuchtet der Vortheil dieser wohlfeilen und leicht herzustellenden Vorrichtung ein. Es ist klar, dafs man diesen Apparat in jedem Maafsstabe ausführen kann, und dafs alsdann erst seine Vortheile alle hervortreten, wenn man bleierne oder kupferne Entwicklungsgefäfse, und zinnerne Absorptionsgefäfse anwenden wird.

Digitized by Google

Abhandlung über die Salpeterbildung. Neue Erzeugung von Salpetersäure u. Ammoniak;

von *Fr. Kuhlmann.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Es giebt nur wenige Naturerscheinungen, welche die Aufmerksamkeit der Gelehrten zu allen Zeiten mehr auf sich gezogen hätte, als die Salpeterbildung.

Gleichwohl sind wenige Theorien schwankender und dunkler als die, welche noch gegenwärtig zur Erklärung dieser Erscheinungen beitragen, obschon diese Theorien das Resultat zahlreicher Arbeiten, einer langen Reihe von Beobachtungen und oft sehr lebhafter Controversen sind.

Alle Thatsachen, die sich an diese Frage knüpfen, sind von solcher Wichtigkeit, dafs sie jedem Chemiker gegenwärtig sind, ich halte es auch für überflüssig, sie hier weitläufig auseinander zu setzen, was meine Arbeit ohne Nutzen verlängern würde. Es würde mir übrigens nicht zustehen a priori das Verdienst der verschiedenen Ansichten zu beurtheilen, welche aufgestellt und die gröfstentheils von Chemikern ausgesprochen wurden, deren Name allein eine gewichtige Gewährleistung für den Werth ihrer Behauptungen ist.

Gleichwohl glaubte ich, im Interesse der chemischen Theorien, da in jeder Wissenschaft die Autorität der Thatsachen schlagender ist als die Autorität der Namen, einige neuere Beobachtungen über die Salpeterbildung vorlegen zu müssen, die aus einer Reihe von bis jetzt unbekannten Thatsachen entsprungen sind.

Im Laufe des Jahres 1825 habe ich, im Auftrage des Hrn. Mallet, Commissaire en chef der Pulver- und Salpeterfabriken des nördlichen Departements, eine Reihe, die Erzeugung

Digitized by Google

des Salpeters betreffender Erfahrungen angekündigt. Diese, von der Centraladministration geprüften, Versuche wurden in der königl. Raffinerie zu Lille ausgeführt; es wurde mir aber nur ein Theil der Resultate mitgetheilt, da Hr. Mallet starb, bevor alle Resultate bestätigt werden konnten. Dennoch mittelte ich aus, dafs vergrabene, von der Luft vollständig ausgeschlossene, thierische Materien zur Bildung von Salpetersäure keine Veranlassung gaben und dafs dieselben Materien, bei Abwesenheit von Kalk oder Kreide, durch ihre langsame Zersetzung an der Luft, die Bildung einer gewissen Quantität salpetersauren Ammoniaks bedingten. Diese Resultate waren schlagend genug, um die Ueberzeugung in mir hervorzubringen, dafs das Ammoniak, eben so gut wie das Kali, der Kalk oder die Magnesia, in der Entwickelung der Salpeterbildung eine wirksame Rolle spielen müsse. Ich trug diese Ansicht selbst öffentlich in meinen Vorlesungen vor, obschon der Einfluss dieses Agens bis jetzt noch nicht dargethan, und von der Gegenwart des salpetersauren Ammoniaks, in den Analysen der Salpeterlaugen noch keine Erwähnung geschehen war. Bald fand ich eine stillschweigende Bestätigung meiner Ansicht in dem Traité de Chimie des Hrn. Dumas, (Bd. II. S. 727, 1830) wo er sich auf folgende Weise ausdrückt:

„Man beobachtet, dafs sich in den meisten Fällen, wo die Salpeterbildung ohne die deutlich ausgesprochene Mitwirkung thierischer Materien vor sich geht, viel salpetersaures Kali erzeugt. Es war also in den salpetererzeugenden Materien Kali in entsprechender Menge vorhanden. Die salpeterbildenden Materien gemäfsigter Länder enthalten dagegen wenig salpetersaures Kali und viel salpetersauren Kalk oder Bittererde; es war demnach in diesen Materien nur wenig Kali enthalten. Wäre es nicht möglich, dafs alsdann die Rolle des Kali's oder vielmehr des kohlensauren Kali's dem kohlensauren Ammoniak, dem constanten Zersetzungsproduct

Digitized by Google

thierischer Materien, heimgefallen ist. Man könnte sich so erklären, warum thierische Materien da nothwendig sind, wo das Kali fehlt, und die Erscheinung würde in dem Sinne allgemeiner, als die Bildung der Salpetersäure überall durch die Verbindung der Bestandtheile der Luft, unter dem Einflusse wechselnder, aber immer sehr kräftiger, Basen vor sich ginge."

„Aber", fährt Hr. Dumas fort, „in diesem Falle müfste man in den salpeterbildenden Materien Ammoniaksalze wieder finden, wenn nicht zugleich auch Aetzkalk vorhanden war; und wenn diese Salze in solchen Fällen zugegen sind, so hat man diefs wenigstens niemals angeführt, was einer der Beweise ist, welche die Ansicht derjenigen Chemiker aufrecht erhalten, nach welchen der Stickstoff der thierischen Materien zur Salpetersäure verwendet wird."

Ich gebe hier wörtlich das wieder, was Hr. Dumas über diesen Gegenstand gesagt hat, denn, bestärkt in meiner Ansicht durch eine so gewichtige Autorität, wurde es um so wichtiger für mich, das als eine Thatsache aufzustellen, was Hr. Dumas nur als Hypothese ausgesprochen hatte. Es war also nothwendig zu untersuchen, ob die mit den Salpeterlaugen angestellten Analysen genau seyen; bei mehreren Versuchen, mit unter verschiedenen Umständen geschöpften Laugen war ich immer im Stande, durch Kali darin ziemlich beträchtliche Quantitäten von Ammoniak nachzuweisen. Diese Flüssigkeiten sind übrigens mehr oder weniger deutlich alkalisch und entwickeln schon beim blofsen Erwärmen Ammoniak. Ebenso überzeugte ich mich, dafs bei der Zersetzung der Laugen durch einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali, bei der Salpetersiederarbeit, Ammoniak ausgetrieben wird, was sich besonders bei der Concentration der Flüssigkeiten bemerklich macht. Für mich blieb also nicht mehr die geringste Ungewifsheit; das Ammoniek mufste eine der Basen seyn, welche die Salpetersäure, bei der Salpeterbildung, sättigen. Es blieb

Digitized by Google

nun noch zu untersuchen, welche andere Rolle dieses Alkali bei diesem Vorgange spielt.

Nach den allgemein angenommenen Vorstellungen verbindet sich der Stickstoff der Luft, oder der Stickstoff der thierischen Materien mit dem Sauerstoff der Luft, unter dem Einflusse der kohlensauren Salze des Kalks oder der Magnesia oder des kohlens. Kali's, wenn letztere Basis zugegen ist. Man wird leicht begreifen, dafs, wenn hierbei ein Salz im Spiele ist, wie das kohlensaure Kali, das durch seine mächtigen alkalischen Eigenschaften in Wirksamkeit tritt, die Elemente der Salpetersäure, sie mögen nun aus der Luft oder zum Theil durch die thierische Materie hergegeben werden, veranlafst seyn können, sich miteinander zu verbinden, um salpetersaures Kali zu bilden; ist es aber derselbe Fall mit kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, welche keineswegs als freie Basen wirken? es verwandeln sich gleichwohl die kohlensauren Salze des Kalks und der Magnesia, die eine gewisse Porosität darbieten, bei Gegenwart von faulenden thierischen Materien, Feuchtigkeit und Luft, theilweise in salpetersaure Salze. Ist hier anzunehmen, dafs die Neigung des Stickstoffs, sich mit Sauerstoff zu verbinden, grofs genug ist, um die Bildung der Salpetersäure, bei dem alleinigen Einflufs der Porosität der Körper, zu bedingen, und dafs die gebildete Säure die Kohlensäure aus den natürlichen kohlensauren Salzen austreibt. Man weifs aber, mit welcher Schwierigkeit sich der Stickstoff der Luft direct mit dem Sauerstoff verbindet. Ich habe vergeblich versucht, beide Gase, unter dem Einflufs poröser Körper von der kräftigsten Wirkung, zu verbinden; kaum kann diese Verbindung durch wiederholte elektrische Funken, wie diefs Cavendish zeigte, bewirkt werden. Man darf nun, bei der Zersetzung thierischer Materien, nicht aus dem Auge verlieren, dafs der freiwerdende Stickstoff, bei Gegenwart von gleichfalls frei auftretendem überschüssigem Wasserstoff, vorzugs-

Digitized by Google

weise Ammoniak bilden mufs, vor der Salpetersäure, deren Bildung die Absorption eines freien Gases, also in zur Verbindung viel weniger günstigen Umständen, nothwendig macht. Die Frage ändert sich, wenn man bei der Bildung der salpetersauren Salze das Ammoniak selbst interveniren läfst, als durch seine alkalische oder säurefordernde Reaction die Verbindung der Bestandtheile der Salpetersäure bedingend. Diese Erklärung würde aber so unvollkommen und unzureichend seyn, wie die, welche sich auf die alkalische Wirkung des Ammoniaks oder kohlensauren Ammoniaks, als constantes Product jeder thierischen Zersetzung beschränkte; denn das salpetersaure Ammoniak macht nur einen kleinen Theil der salpetersauren Salze aus, der gröfsere Theil besteht aus salpetersaurem Kalk und Magnesia, deren Bildung, wie oben erwähnt, sich nur schwierig damit vereinigen liefse.

Man sieht leicht ein, dafs das salpetersaure Ammoniak, in Berührung mit den kohlensauren Salzen des Kalks und der Magnesia, selbst bei der Temperatur in der die Salpeterbildung gewöhnlich vor sich geht, sich in salpetersauren Kalk oder Magnesia und kohlensaures Ammoniak zersetzen kann, welches letztere dann, wie vorher, die Bildung von neuen Quantitäten Salpetersäure bedingt. Diese Eigenschaft hängt von der Leichtigkeit ab, mit der das kohlensaure Ammoniak sich verflüchtigt, besonders wenn es mit Körpern in Berührung ist, die der Luft eine grofse Oberfläche darbieten, und wenn nicht viel Wasser vorhanden ist, um es zurückzuhalten.

Mischt man eine Auflösung von salpetersaurem Kalk mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so fällt, wenn die Menge des alkalischen Salzes nur gering ist, kein kohlensaurer Kalk nieder, woraus sich erklärt, dafs die Salpeterlaugen, obschon sie salpetersauren Kalk enthalten, durch die Gegenwart von kohlensaurem Ammoniak schwach alkalisch seyn können, mischt man aber die Flüssigkeiten concentrirt, so

Digitized by Google

fällt kohlensaurer Kalk nieder und es bildet sich salpetersaures Ammoniak; erwärmt man das Gemenge der beiden letzteren Salze, so wird der gröfste Theil des kohlensauren Kalkes wieder aufgelöst und es entwickelt sich reichlich kohlensaures Ammoniak. Eine Temperatur von 25 — 30° reicht hin, um eine sehr lebhafte Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks zu bewirken. Es findet also bei einer mäfsigen Temperatur eine umgekehrte Reaction, wie in der Kälte, statt; wir wissen aber, dafs eine etwas erhöhte Temperatur die Salpeterbildung beträchtlich erleichtert. *)

Indem ich meine Ansicht auf diese letztere Reaction stütze, glaube ich, dafs das Ammoniak nicht nur hinsichtlich seines Sättigungsvermögens der Salpetersäure in Betracht gezogen, sondern dafs es auch als ein intermediäres und selbst unerläfsliches Hülfsmittel angesehen werden kann, um die Säure, deren Bildung es bedingt, auf den Kalk oder die Magnesia der unlöslichen kohlensauren Salze überzutragen, wobei es gleich-

---

*) Die Gegenwart des kohlensauren Ammoniaks in den Salpeterlaugen rechtfertigt die totale Abwesenheit von salpetersaurer Alaunerde in den Produkten der Salpeterbildung; von der salpetersauren Magnesia weifs man, dafs sie, bei Gegenwart von doppelt kohlensaurem Ammoniak in Auflösung bleiben kann und dafs anderseits ihre Fällung, selbst durch neutrales kohlensaures Salz, beträchtlich verlangsamt wird, wenn salpetersaures Ammoniak zugegen ist. Die Gegenwart des letzteren Salzes scheint die Fällung des kohlensauren Kalks auch etwas zu verzögern.

Das Vorhandenseyn des salpetersauren Ammoniaks in den Salpeterlaugen kann einige Modificationen in den Methoden zur Darstellung des Salpeters herbeiführen. Man weifs, dafs der Zusatz des kohlensauren Kalis zur Zersetzung des Kalk- und Magnesiasalzes berechnet ist, nach der Quantität von salpetersauren Salzen, welche die Laugen enthalten, und dafs gewöhnlich nicht so lange zugesetzt wird, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, um nicht unnöthiger Weise alle Chlorüre zu zersetzen (Art du Salpêtrier par Battée et Riffaut p. 43). Da das salpetersaure Ammoniak erst bei Gegenwart von kohlensaurem Kali im Ueberschufs in Salpeter verwandelt wird, so mufs es der Zersetzung oft entgehen.

Digitized by Google

sam eine analoge Rolle spielt, wie das Stickoxydgas, das bei der Schwefelsäurebildung den Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure überträgt.

Bis jetzt habe ich die Bildung der Salpetersäure ohne Rücksicht auf die Körper betrachtet, welche dazu die Bestandtheile hergeben müssen, denn die Rolle, welche dem Ammoniak zugetheilt werden kann, macht die Bildung der Salpetersäure auf Kosten der thierischen Materie selbst oder auf Kosten der atmosphärischen Luft gleich zulässig.

Wird der Stickstoff ausschliefslich von der Luft hergegeben oder trägt der Stickstoff der thierischen Materie zur Bildung der Salpetersäure bei?

Wir haben schon erwähnt, dafs bei der Zersetzung thierischer Materien der Stickstoff im Entstehungsmoment mit, ebenfalls im Entstehungsmoment auftretendem Wasserstoff in Berührung kommt, und dafs alle Ursache zu der Annahme vorhanden ist, dafs sich aller Stickstoff der thierischen Materie vorzugsweise in Ammoniak verwandelt; anderseits, wenn der Stickstoff (als Ammoniak) eine andere Rolle spielen sollte, als die intermediäre, um Salpetersäure zu bilden und sie auf die Kreide übergetragen, müfste man, zur Erklärung der sehr raschen Salpeterbildung in gewissen Localitäten, die Gegenwart von grofsen Mengen thierischer Materien annehmen, was nur schwierig immer erfüllt ist; während man nach der Theorie, wo das Ammoniak als Ueberträger dient, sich leicht von der Bildung kleiner Quantitäten Ammoniak, welche nothwendig sind, wird Rechenschaft geben können; es wird in der That eine sehr geringe Menge thierischer Materie hinreichen, um es zu erzeugen und man wird selbst seine Bildung durch andere chemische Vorgänge, als die der Fäulnifs stickstoffhaltiger Substanzen erklären können.

Ich glaube also, dafs, wenn die Zersetzung der thierischen Materien oder eine, der langsamen Zersetzung des Wassers

Digitized by Google

durch Eisen, bei Gegenwart von Luft, analoge Reaction nothwendig ist, um Ammoniak zu liefern, so wird es leicht, die übrigen Erscheinungen der Salpeterbildung durch die blofse Verbindung der Bestandtheile der Luft, unter Mitwirkung von Feuchtigkeit, porösen Körpern und besonders von Ammoniak, dessen Rolle so eben auseinander gesetzt wurde, zu erklären.

Wir werden später sehen, mit welcher Leichtigkeit das Ammoniak, bei einer Menge von Processen, sich bildet, und wie sehr wahrscheinlich es ist, dafs dieser Körper sich durch Zersetznng organischer, selbst stickstofffreier, Substanzen, bei Gegenwart von lufthaltigem Wasser erzeugt.

Es werden also weder die ältere Theorie, noch die Theorie von Longchamp absolut angenommen werden; denn wenn ich einerseits die Bestandtheile der Salpetersäure der Luft entnehme, so gebe ich anderseits die Nothwendigkeit von dem Vorhandenseyn thierischer Materien, oder wenigstens von Ammoniak zu, um diese Bestandtheile zu verbinden und die Salpetersäure auf die kohlensauren Salze des Kalks und der Magnesia überzutragen. Da die Rolle, welche das Ammoniak bei der Salpeterbildung spielt, festgestellt ist, so ist die Art und Weise, wie sich der Stickstoff mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, leicht zu begreifen; man weifs in der That, dafs die Salpeterbildung, ohne zureichende Feuchtigkeit nicht vor sich gehen würde, man weifs gleichfalls, dafs das Wasser die Eigenschaft hat, eine kleine Menge Luft zu absorbiren und dafs die absorbirte Luft reicher an Sauerstoff ist, als die Luft der Atmosphäre. v. Humboldt und Provencal schätzen diese Quantität auf 0,3105 und Gay-Lussac hat gefunden, dafs, wenn man diese Luft durch Wärme austreibt, die letzten Antheile, welche sich entbinden, bis 34,80 pCt. Sauerstoff enthalten. Unter so günstigen Umständen kann man leicht annehmen, dafs das Ammoniak sich mit dem im Wasser aufgelösten Sauerstoff und Stickstoff verbindet, um Salpetersäure

Digitized by Google

zu bilden; und da die Gegenwart von Luft und Wasser constant ist, so kann die Bildung der Salpetersäure sich unendlich verlängern, wobei das Wasser als Vehikel dient, um den Stickstoff und den Sauerstoff der Luft auf das Ammoniak überzutragen, und das Ammoniak als Ueberträger der Salpetersäure auf die unlöslichen kohlensauren Salze. Das Wasser und das Ammoniak spielten also in gewisser Art eine analoge Rolle, indem beide als intermediäre Hülfsmittel dienen. Wie anziehend diese Theorie auch erscheinen mag, so werde ich sie noch nicht unbedingt annehmen und dieser Vorbehalt ist mir durch die Wichtigkeit der Frage anempfohlen. Ich erwarte von den Resultaten einiger directen Versuche über die Wirkung der Luft auf verdünnte alkalische Auflösungen mit und ohne Gegenwart von Kreide, eine Bestätigung von der Wirklichkeit des Vorgangs, so wie ich ihn auseinander zu setzen mich bemüht habe.

Künstliche Bildung von Salpetersäure.

Ich habe einige Versuche in der Absicht angestellt, Salpetersäure künstlich zu erzeugen und werde so kurz als möglich die zahlreichen Resultate mittheilen, zu denen ich gelangt bin, und welche die Annahme der Ansicht bezwecken, dafs bei der Salpeterbildung das Ammoniak selbst in Salpetersäure übergeführt wird.

1. Leitet man einen Strom von, mit Luft gemengtem Ammoniakgas durch eine Glasröhre, welche Platinschwamm enthält, so tritt in der Kälte keine Einwirkung ein; aber bei einer Temperatur von ohngefähr 300° erhitzt sich das Platin und geräth nach und nach in ein lebhaftes Rothglühen, besonders bei Gegenwart von überschüssiger Luft; es entwickeln sich Dämpfe von Salpetersäure, gemengt mit Untersalpetersäure, in reichlicher Menge. Erhitzt man das Platin stark, so erhält man reine Untersalpetersäure. Mengt man der Luft

Digitized by Google

einen Ueberschufs von Ammoniak bei, so bildet sich gleichfalls Untersalpetersäure, die sich, unter Mitwirkung von Ammoniak, Luft und Wasser in salpetersaures Salz umwandelt.

2. Läfst man über in einer Glasröhre rothglühenden Platinschwamm ein Gemenge von Sauerstoffgas mit Stickgas, in verschiedenen Verhältnissen, strömen, so bildet sich weder Salpetersäure noch Untersalpetersäure.

3. Bei demselben Versuche, wobei aber dem Platinschwamm Platinschwarz substituirt war, zeigte sich keine Bildung von Salpetersäure, weder in der Kälte noch in einer stufenweise erhöhten Temperatur.

4. Beim Hindurchleiten von einem mit Ammoniakgas gemengten Luftstrom durch eine rothglühende Porzellanröhre erhält man ein wenig Untersalpetersäure und Stickoxydgas, die Reaction geht aber langsam vor sich.

5. Trocknes oder feuchtes Stickgas, durch eine Mangansuperoxyd enthaltende, bis zur Zersetzung dieses Oxyds erhitzte, Porzellanröhre geleitet, verbindet sich nicht mit dem frei werdenden Sauerstoff.

6. Leitet man über erhitzten Platinschwamm einen, mit dem Dampfe von kohlensaurem Ammoniak beladenen Luftstrom, so bildet sich Salpetersäure; die Einwirkung ist aber viel schwächer, als mit ätzendem Ammoniak.

7. Leitet man einen mit Salmiakdampf beladenen Luftstrom über erhitzten Platinschwamm, so bildet sich, unter sehr lebhafter Einwirkung, ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure und in deren Folge Chlor, Untersalpetersäure und Wasser.

8. Mit einem Ueberschufs von Luft gemengtes Cyangas über erhitzten Platinschwamm geleitet, bildet Kohlensäure und Untersalpetersäure. *)

*) Reactionen:
1. Vers. $N_2 H_6 + 7 O = N_2 O_4 + 3 H_2 O$.

Digitized by Google

Man wird aus den vorstehenden Resultaten entnehmen, dafs ich die, bis jetzt auf Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas beschränkte Wirkung des Platinschwamms mit Erfolg auch auf andere Gasgemenge ausgedehnt habe. Ein Umstand ist auffallend, dafs nemlich, unserer Voraussetzung entgegen, das Platinschwarz bei diesen Versuchen keine mit der des Schwamms vergleichbare Wirkung hatte; es wirkt selbst nicht unmittelbar. Ich habe versucht, ob diese Wirkung langsam und bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen könne, ohne bis jetzt etwas beobachtet zu haben, was diese Vermuthung rechtfertigte; es ist wahr, dafs die Berührung, der ihm dargebotenen Körper, noch nicht lange dauert. Uebrigens kann man sich nicht sehr wundern, wenn bei der Nutzanwendung einer, uns noch wenig bekannten Kraft, welche von Hrn. Berzelius Katalysis genannt wurde, die Resultate unserer Versuche nicht leicht vorausgesehen werden können.

Man wird endlich bemerken, dafs die Salpetersäure auf keinem anderen Wege erhalten werden konnte, als durch die Zersetzung des Ammoniaks oder des Cyans, d. h. der Stickstoff mufste vorher eine Verbindung eingegangen haben. Alle Stickstoff-Verbindungen, ohne Ausnahme, scheinen durch Oxydation in Salpetersäure umgewandelt werden können.

Nach diesen Thatsachen läfst sich die Annahme von der Bildung der Salpetersäure auf Kosten der Bestandtheile des Ammoniaks selbst kaum verwerfen; das Ammoniak absorbirte, unter dem Einflusse der Luft, des Wassers und poröser Körper, Sauerstoff genug, um in Salpetersäure nnd Wasser überzugehen. Es ist dieser Theorie der Salpeterbildung ein gewichtiger Einwurf zu machen, dafs nämlich bis jetzt die Oxydation des Ammoniaks weder durch Platinschwamm noch durch

---

6. Vers. $(CO_2 + N_2 H_6) + 7\,O = N_2 O_4 + 3\,H_2O + CO_2$.
7. — $(Cl_2 H_2 + N_2 H_6) + 7\,O = N_2 O_4 + 3\,H_2O + Cl_2 H_2$.
8. — $N_2 C_2 + 8\,O = N_2 O_4 + 2\,CO_2$.

Digitized by Google

Platinschwarz, bei der Temperatur, bei welcher die Salpeterbildung vor sich geht, bewerkstelligt werden konnte, dafs folglich diese Oxydation nicht leicht anzunehmen ist, unter den weniger günstigen Umständen hinsichtlich der Natur der porösen Körper, mittelst welcher die neuen Verbindungen sich bilden mufsten. Man wird aber zugeben, dafs, wenn bei der Salpeterbildung der poröse Körper auch weniger wirksam, als der Platinschwamm, zu seyn scheint, um die Reaction zu bedingen, so ist doch wenigstens der Sauerstoff dem Ammoniak in einem Zustande der Verdichtung oder Auflösung dargeboten, welcher geeignet erscheint, die Bildung der Salpetersäure zu begünstigen. *) Endlich beweist noch nichts, dafs der Platinschwamm oder das Platinschwarz mit der Zeit durchaus keine Wirkung hat: die Zeit ist ein wichtiges Element bei dieser Frage: ein Resultat, was in unseren Laboratorien unmittelbar nicht erhalten werden kann, ergibt sich oft bei einer langsamen Einwirkung und ohne Beihülfe sehr kräftiger Agentien. So kann, um mich eines Beispiels zu bedienen, das Wasser durch eine Eisenstange nur in der Rothglühhitze zersetzt werden; ich habe selbst durch den Versuch gefunden, dafs das pyrophorische Eisen den Wasserdampf, ohne Mitwirkung einer erhöhten Temperatur nicht zersetzt, wenn kein Luftzutritt stattfindet; setzt man eine Eisenstange aber der feuchten Luft aus, so bedeckt sie sich nach einiger Zeit mit Oxydhydrat, man nimmt allgemein an, dafs sich hierbei Wasser zersetzt und dafs diese Oxydation nicht allein durch Absorption des im Wasser aufgelösten Sauerstoffs der Luft bedingt ist. Die Gegenwart von Ammoniak, welche bei jedem Eisenroste

*) Um die Bildung der Salpetersäure zu bedingen, brachte ich zu einer verdünnten Auflösung von Ammoniak Wasserstoffsuperoxyd, das nur wenig mit Sauerstoff beladen war. Nach mehreren Tagen hatte sich darin noch kein salpetersaures Salz erzeugt. Ich werde diesen Versuch mit concentrirterem Wasserstoffsuperoxyd wiederholen.

Digitized by Google

nachgewiesen wurde, macht die Ansicht von der Zersetzung des Wassers wahrscheinlich.

Ich halte gleichwohl dafür, dafs man, der angeführten Thatsachen ungeachtet, die Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure und Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, noch nicht unbedingt annehmen darf, um die Erscheinungen bei der Salpeterbildung zu erklären, da diefs das Vorhandenseyn einer grofsen Menge thierischer Materie, als unerläfslich voraussetzte, während man doch, an Orten, wo die Salpeterbildung sehr lebhaft vor sich geht, kaum Spuren davon finden kann; es ist wahr, dafs sich hier sehr oft Kali vorfindet, wir haben aber über den Zustand, in welchem das Kali der Salpeterbildung dargeboten ist, keine positiven Angaben; diese Base mufste als kohlensaures Salz, und nicht als kieselsaures, schwefelsaures Salz oder Chlormetall etc. vorhanden seyn. Die Theorie von der Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure würde zulässiger seyn, wenn die Bildung des Ammoniaks nicht auf die Zersetzung stickstoffhaltiger Materien beschränkt wäre. Ich habe bei Gelegenheit der Bildung des Ammoniaks, eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ich hier mittheilen will, da sie sich unmittelbar auf die Theorie der Salpeterbildung beziehen.

Künstliche Bildung von Ammoniak.

Ich habe gezeigt*), dafs alle das Wasser zersetzende Metalle, bei ihrer Berührung mit verdünnter Salpetersäure, eine gewisse Quantität von Ammoniak liefern; es folgt hieraus, dafs die Metalle sich hierbei nicht allein auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure oxydiren, sondern dafs ein Theil des Sauerstoffs von dem Wasser hergegeben wird, dessen Wasserstoff dann, durch Verbindung mit dem Stickstoff der Säure, Ammoniak bildet.

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVII. S. 22.

Digitized by Google

Bei der Bildung des Ammoniaks in dem Roste und bei der Bereitung des Aethiops martialis mufs man annehmen, dafs der Stickstoff, welcher mit dem im Entstehungsmomente auftretenden Wasserstoffe Ammoniak bildet, von der Luft geliefert wird; in allen Fällen mufs aber das Wasser, durch seine Eigenschaft etwas Stickstoff aufzulösen, als Ueberträger dienen. Die Beispiele, wo der Stickstoff der Luft zur Ammoniakbildung verwendet wird, scheinen selten zu seyn, denn bis jetzt kennt man kein anderes als das beim Roste und dem Aethiops martialis.

Wenn der Wasserstoff und der Stickstoff im Entstehungsmomente auftreten, so wie dieſs bei der Zersetzung thierischer Materien der Fall ist, erklärt sich die Bildung des Ammoniaks leichter. Beim Zusammenbringen von Schwefelsäure oder Salzsäure mit Blausäure, wo also Stickstoff und Wasserstoff, beide verdichtet und schon in einer anderen Verbindung enthalten, auf einander einwirken, erhielt ich Ammoniak*).

A) Ich versuchte freien Stickstoff mit Wasserstoff zu verbinden, mittelst Platinschwamm oder Platinschwarz; ich gelangte aber zu keinem Resultate. Ich versuchte vergeblich die Bildung des Ammoniaks hervorzurufen, durch Mengen von Wasserstoff und Stickstoff mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff.

B) Ich liefs, in der Hoffnung den Stickstoff mit dem im Entstehungsmomente auftretenden Wasserstoff zu verbinden, über zum Rothglühen erhitztes pyrophorisches Eisen Wasserdampf und Stickgas strömen; es wurde Wasserstoff und Stickstoff erhalten, aber kein Ammoniak.

C) Ich war glücklicher mit Wasserstoff und im Entstehungsmomente freiwerdendem Stickstoff. — Mit einem

*) Annal. de Chemie et de Physique Bd. XL. S. 441. — Bei dieser Ammoniakbildung wies Hr. Pelouze das Auftreten einer gewissen Quantität Ameisensäure nach.

Digitized by Google

Ueberschufs von Wasserstoff gemengter Salpetersäuredampf wurde über schwammiges Platin geleitet; in der Kälte war keine Einwirkung bemerkbar; beim Erwärmen der Röhre kam das Platin in's Glühen, und aller Stickstoff der Salpetersäure verwandelte sich, bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff, in Ammoniak.

D) Bei demselben Versuch, wobei aber der Salpetersäure Untersalpetersäure substituirt war, erhitzte sich, so wie das Gasgemenge mit dem Schwamm in der Kälte in Berührung kam, das Platin rasch zum Glühen, unter Ausstrahlung eines lebhaften Lichtes, und alle Untersalpetersäure wurde in Ammoniak und Wasser umgewandelt. Man mufs bei diesem Versuche sehr vorsichtig seyn, da auch bei ganz langsamer Gasentwickelung, äufserst heftige Explosionen entstehen.

E) Der Versuch mit Stickoxydgas und Wasserstoffgas lieferte dieselben Resultate, wie mit Untersalpersäure; die Gefahr vor Explosion ist ebenso grofs.

F) Stickoxydulgas und überschüssiges Wasserstoffgas wirkten in der Kälte nicht merklich auf einander ein; beim Erwärmen erzeugte sich aber ebenfalls reichlich Ammoniak.

G) Alle eben erwähnten Versuche wurden mit Platinschwarz, an der Stelle des Platinschwammes wiederholt. Die Einwirkung ging nicht so leicht, und niemals ohne Beihülfe von Wärme vor sich; in keinem Falle wurde das Platinschwarz glühend.

H) Leitet man über erhitzten Platinschwamm ein Gemenge von Stickoxydgas im Ueberschufs und Doppeltkohlenwasserstoff, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol erhalten, so geräth das Platin in lebhaftes Glühen, und es entwickelt sich cyanwasserstoffsaures Ammoniak, Wasser, Kohlensäure und Stickgas.

I) Beim Hinüberleiten von mit überschüssigem Alkoholdampf gemengtem Stickoxydgas über Platinschwamm, findet

Digitized by Google

in der Kälte keine Einwirkung statt; in der Rothglühhitze bildet sich aber reichlich Wasser, cyanwasserstoffsaures und kohlensaures Ammoniak, unter Absatz von Kohle.

K) Leitet man über ohngefähr auf 400° erhitzten Platinschwamm einen Strom von Salpeteräther dampf, so entwickelt sich Stickoxydgas; bei einer höheren Temperatur erzeugt sich cyanwasserstoffsaures Ammoniak, Wasser, Vierfach-Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd, unter Absatz von Kohle *).

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf mit Alkohol befeuchtetes salpetersaures Kali entwickelt sich reichlich Untersalpetersäure, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak, denn in dem Producte läfst es sich durch Aetzkali sehr deutlich nachweisen.

Bringt man Salpetersäure oder Untersalpetersäure mit Terpentinöl zusammen, so bildet sich ebenfalls reichlich Ammoniak, was man durch einen Ueberschufs von Kali oder Kalk nachweisen kann.

Aus allen diesen Versuchen ergiebt sich, dafs überall, wo Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff, in zur Verbindung günstigen Umständen, mit freiwerdendem (vielleicht selbst in Wasser aufgelöstem) Stickstoff in Berührung kommt, Ammoniak entsteht.

---

*) Reactionen:

Vers. C. — $N_2 O_5 + 10 H = N_2 H_6 + 5 H_2 O$.

— D. — $N_2 O_4 + 14 H = N_2 H_6 + 4 H_2 O$.

— E — $N_2 O_2 + 10 H = N_2 H_6 + 2 H_2 O$.

— F. — $N_2 O + 8 H = N_2 H_6 + H_2 O$.

— H. — $6 CH_2 + 5 N_2 O_2 = (C_2 N_2 H_2 + N_2 H_6) + 2 H_2 O + 4 CO_2 + 6 N$.

— I. — $3 (C_4 H_{12} O_2) + 3 N_2 O_2 = (C_2 N_2 H_2 + N_2 H_6) + (CO_2 + N_2 H_6) + 9 H_2 O + CH_4 + CO + 7 C$.

— K. — $2 (C_4 N_2 H_{10} O_4) = C_2 N_2 H_2 + N_2 H_6) + 4 H_2 O + CH_4 + 4 CO + C$.

Es ist klar, dafs sich diese Reactionen auf verschiedene Weise erzeugen und je nach der Temperatur und dem Verhältnifs der angewandten Matereien verschiedene Resultate geben können.

Digitized by Google

Wenn beim Rosten der Stickstoff der Luft sich mit dem freiwerdenden Wasserstoff zu Ammoniak verbindet, so läfst sich mit demselben Rechte annehmen, dafs bei der Zersetzung organischer Materien das Ammoniak sich auf Kosten des vom Wasser absorbirten Stickstoffs und des freiwerdenden Wasserstoffs erzeugt. Man weifs, dafs sich in diesem Falle der Wasserstoff in reichlicher Menge als Kohlenwasserstoff entwickelt.

Diese Ansicht erlaubte, wenn sie durch neue Thatsachen, durch zahlreichere und folglich schlagendere Versuche bestätigt wird, die bei einer Menge von Fällen nachgewiesene Gegenwart von Ammoniak leichter zu erklären, wo es schwierig ist, die Präexistenz von thierischer Materie anzunehmen.

Gleichwohl bleibt man noch in Ungewifsheit über die Ursachen der Ammoniakbildung in den natürlichen Eisenoxyden, besonders den krystallisirten, wie beim Eisenglanz von der Insel Elba und von Framont. Was die Gegenwart das Ammoniaks in dem Thone, dem Gypse, der Kreide u. s. w. betrifft, so läfst sich eine Condensation des Ammoniaks annehmen, was in geringer Menge in der Luft, in der Nähe bewohnter Orte, nachgewiesen ist, und was sich, nach den vorhergehenden Betrachtungen, überall erzeugen kann, wo sich organische, selbst stickstofffreie Materien zersetzen.

Dieſs würde gewifs eine ebenso genügende Theorie seyn, wie die, wornach die Bildung des Ammoniaks überall vor sich geht, wo stickstofffreie und stickstoffhaltige organische Materien sich langsam zersetzen, und wo die vom Wasser aufgelöste Luft, beim Zusammenkommen mit einem Ueberschufs von freiwerdendem Wasserstoffgas, Wasser und Ammoniak erzeugte. Aus letzterem entstünde, unter dem oxydirenden Einflusse der Luft, bei Gegenwart von Feuchtigkeit und porösen Körpern, Salpetersäure oder vielmehr salpetersaures Ammoniak, dessen Vorhandenseyn in den salpeterbildenden

Digitized by Google

Materien die Bildung des salpetersauren Kalks erklärt, oder welches, in einigen Fällen, bei Gegenwart von kohlensaurem Kali leichter noch salpetersaures Kali lieferte. Ich fürchtete aber, bei Annahme dieser Erklärungsweise der Erscheinungen der Salpeterbildung, einen gegründeten Einwurf, dafs ich nämlich eine neue Theorie aufgestellt hätte, bevor alle Hülfsquellen der Experimentirkunst erschöpft und allen möglichen Einwürfen begegnet war.

Wenn man zur Stütze der Oxydation des Ammoniaks die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen anführen kann, so sprechen anderseits für die Absorption der Elemente der Luft unter einem alkalischen Einflufs, andere Erfahrungen, wie der Versuch von Cavendish, mit alkalischen Auflösungen unter Beihülfe der Elektricität. Da aber in keinem Falle die Reactionen, wodurch Salpetersäure erzeugt wurde, unter Umständen vor sich gingen, die mit denen der Salpeterbildung vollkommen gleich waren, so glauben wir neue Versuche erwarten zu müssen, die wir angefangen haben und zur Bestätigung der einen oder der anderen Ansicht beharrlich fortsetzen werden. Wir glauben nichtsdestoweniger hinreichend dargethan zu haben, dafs das Ammoniak bei der Salpeterbildung eine sehr wichtige Rolle spielt, und dafs die Mitwirkung dieses Körpers da selbst eine absolute Nothwendigkeit ist, wo nur unlösliche kohlensaure Salze vorhanden sind. Das Ammoniak, dessen Bildung nach Bedarf bei Abwesenheit aller thierischen Materie erklärt werden kann, trägt zur Bildung der Salpetersäure bei, man mag nun annehmen, dafs diese Säure durch Verbindung des, vom Wasser absorbirten, Sauerstoffs und Stickstoffs entstehe, oder durch directe Oxydation des Stickstoffs der thierischen Materie, wie dieſs die ältere Theorie verlangt, oder dafs sie sich endlich durch Oxydation des Ammoniaks selbst, bei Gegenwart von Luft, bildet.

Digitized by Google

Ich habe die Möglichkeit dargethan, künstlich und nach Willkühr Salpetersäure und folglich salpetersaure Salze darzustellen, ohne Zuflucht zu dem langsamen Vorgange der Salpeterbildung zu nehmen.

Wenn in den gegenwärtigen Verhältnissen die Umwandlung des Ammoniaks in Salpetersäure mittelst Platinschwamm und Luft keinen hinreichenden Vortheil darbietet, so können doch Zeiten eintreten, wo diese Umwandlung auch in ökonomischer Beziehung möglich wird.

Die Bildung den Ammoniaks mit den Elementen der Salpetersäure schien mir gleichfalls die Aufmerksamkeit der Gelehrten wie der Fabrikanten zu verdienen.

Endlich glaube ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das kräftige Agens gelenkt zu haben, welches wir in dem Platinschwamm besitzen, um zahlreiche und wechselnde Reactionen mit gasförmigen Materien der organischen wie der unorganischen Natur hervorzubringen. Seit der Entdeckung von Döbereiner und der wichtigen Arbeit von Thenard und Dulong wurde das fein zertheilte Platin fast nicht mehr bei Versuchen angewendet; es war ein Gegenstand der Neugierde geblieben, während es, in vielen Fällen ein wirksameres Agens werden mufste, als Wärme und als Elektricität. Ich habe gezeigt, dafs sich seine Rolle nicht darauf beschränken darf, das Gas der Wasserstofflampen zu entzünden; dafs dieser Körper durch seine merkwürdige Eigenschaft einer Menge von Anwendungen in unseren Laboratorien fähig wird, Anwendungen, welche bald auch in die Fabriken übergehen werden. Um für diese zahlreichen Anwendungen einen Mafsstab zu geben, reicht es hin anzuführen, dafs man unter dem Einflusse von Platinschwamm alle Verbindungen des Wasserstoffs mit den Metalloiden direct darstellen kann; und es läfst sich, nach einer anderen Art von Reactionen, unter Mitwirkung

Digitized by Google

eines desoxydirenden Gases, durch eine umgekehrte Reaction der Säuerung des Alkohols, die Essigsäure in den Zustand von Essigäther (? D. R.) überführen.

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers durch Bleisuperoxyd;

von *A. Stürenburg*.

Mehrere Erscheinungen deuten darauf hin, dafs der Traubenzucker unter dem gleichzeitigen Einflufs von oxydirenden Körpern und Salzbasen sehr leicht Veränderungen in seiner Zusammensetzung erleidet und in andere Produkte zerfällt. Es war in mehrfacher Hinsicht von Interesse, die Zersetzungen solcher Art genauer kennen zu lernen; und diefs gab Veranlassung zu den folgenden Versuchen über das Verhalten des Bleisuperoxyds zum Traubenzucker, die ich unter der Leitung des Hrn. Prof. Wöhler im Laboratorium zu Göttingen angestellt habe. Das Resultat derselben ist merkwürdig durch die Einfachheit der gegenseitigen Reaction; der Zucker zerfällt nämlich durch die Einwirkung jenes Superoxyds gerade auf in Ameisensäure, Kohlensäure und Wasser.

Bleisuperoxyd wurde mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, das Gemenge zum Sieden erhitzt, und nun so oft kleine Mengen von Traubenzucker eingetragen, bis das Superoxyd seine braune Farbe fast gänzlich verloren hatte, und fast rein weifs geworden war. Die Einwirkung erfolgt sehr schnell, und es entwickelt sich hierbei Kohlensäure, jedoch in verhältnifsmäfsig nur geringer Menge. Zugleich bemerkt man einen die Augen und Nase höchst reizenden Geruch, ganz ähnlich dem, der bei der Bereitung der Ameisensäure aus Stärke mit Schwefelsäure und Braunstein entsteht. Er gehört

Digitized by Google

einem ohne Zweifel sehr flüchtigen und leicht veränderlichen Körper an, den ich bis jetzt noch nicht aufzusammeln vermochte, der aber gewifs nur ein zufälliges oder secundäres Product bei dieser Zersetzung ist. Der angewandte Traubenzucker war aus Stärke mit Schwefelsäure bereitet; er war aus Alkohol umkrystallisirt, und bildete warzenförmige Aggregationen von feinen, weifsen Krystallnadeln.

Die gebildete weifse Bleiverbindung wurde abfiltrirt und ausgewaschen. Bei ihrer Untersuchung ergab es sich, dafs sie blos aus kohlensaurem Bleioxyd bestand. Um gewifs zu seyn, dafs sie kein basisches Bleisalz einer organischen Säure enthalte, wurde sie mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, aber in der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde nichts gefunden, als ein wenig Schwefelsäure, herrührend von schwefelsaurem Bleioxyd, welches, wie es öfters der Fall ist, in der zur Bereitung des Superoxyds angewandten Mennige enthalten war.

Die von dem kohlensauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit war eine ziemlich concentrirte Lösung eines Bleisalzes; sie reagirte alkalisch und trübte sich an der Luft, sie enthielt also ein basisches Salz. Es wurde ein Strom von gewaschenem Kohlensäuregas hindurchgeleitet, so lange als noch kohlens. Bleioxyd fiel, welches abfiltrirt wurde. Die filtrirte Flüssigkeit, durch Abdampfen concentrirt, setzte beim Erkalten ein in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirtes Salz in Menge ab. Die Mutterlauge lieferte noch mehr, und nichts Anderes. Die Form und der ganze Habitus dieses Salzes characterisirten es schon hinreichend als ameisensaures Bleioxyd. Es wurde daraus, durch Zersetzung mit trocknem Schwefelwasserstoff, concentrirte, blasenziehende Ameisensäure dargestellt, und zum Ueberflufs bestimmte ich noch den Bleioxydgehalt darin. 0,998 Grm. Salz hinterliefsen nach dem Glühen 0,748 Grm.

Digitized by Google

Oxyd, oder 74,94 Procent. Nach der Rechnung mufsten 74,98 Procent erhalten werden.

Hieraus geht also hervor, dafs Bleisuperoxyd, mit Traubenzucker und Wasser gekocht, sich damit in basisches ameisensaures und in kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Dieses Verhalten ist mit der Zusammensetzung des Traubenzuckers leicht in Einklang zu bringen. Nimmt man das Atom dieses Zuckers $= C_6 H_{12} O_6$ an, so zersetzt sich dasselbe mit 8 Atomgewichten Bleisuperoxyd, und liefert 2 Atome zweifach basisches ameisens. Bleioxyd ($= 3PbO, \bar{F}$ oder $PbO, \bar{F} + 2PbO$), 2 Atome kohlensaures Bleioxyd und 4 Atome Wasser, denn

2 At. Ameisensäure	$=$	4 C	$+$	4 H	$+$	6 O		
2 — Kohlensäure	$=$	2 C			$+$	4 O		
4 — Wasser	$=$			8 H	$+$	4 O		
$=$ 1 At. Zucker	$=$	6 C	$+$	12 H	$+$	6 O	und	8 O

von 8 At. PbO_2

Dafs hierbei zugleich Kohlensäure frei wird, ist offenbar eine secundäre Erscheinung, und beruht auf der Einwirkung des gebildeten ameisensauren Bleioxyds auf das kohlensaure, wodurch sich, unter theilweiser Zersetzung des letzteren, ein noch basischeres ameisensaures Salz bildet.

Der Versuch wurde auch mit Rohrzucker gemacht. Er verhielt sich eben so, nur mit dem Unterschiede, dafs die Zersetzung langsamer vor sich geht. — Mangansuperoxyd, mit Wasser und Zucker gekocht, bewirkt keine bemerkbare Zersetzung. Die Resultate über das Verhalten der chromsauren Salze werde ich später mittheilen.

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung des Salicins

von Prof. Dr. *Otto* in Braunschweig.

Die Analysen des Salicins haben ein verschiedenes Resultat gegeben. Abgesehen davon, dafs, wegen Mangels einer geeigneten Salicinverbindung, die absolute Anzahl der Atome, also das Atomgewicht, nicht bestimmt werden konnte, blieb man durch diese Analysen selbst über das relative Verhältnifs der Atome in Ungewifsheit, oder pafste man doch dem Resultate allgemein nicht ein damit übereinstimmendes Verhältnifs an.

Die erste Analyse des Salicins ist von Jules Gay-Lussac und Pelouze (Annal. de Chimie Bd. XLIV. S. 220); sie gab:

55,49 Kohlenstoff
8,18 Wasserstoff
36,33 Sauerstoff
100,00

woraus sie die Formel $C_2 H_4 O$ ableiteten. Nach dieser wäre das Salicin polymer, isomer oder metamer mit dem Essigäther ($C_8 H_{16} O_4$) und Laurent führt dasselbe als essigsaures Etheren ($C_4 H_8 + C_4 H_6 O_3 + H_2 O$) in seiner Etherenreihe auf. Diese Formel verlangt:

55,02 Kohlenstoff
8,98 Wasserstoff
36,00 Sauerstoff
100,00

so dafs dieselbe bei dem Gebrauche des Liebig'schen Apparats jetzt nicht aus dem erhaltenen Resultate abgeleitet worden wäre.

Später untersuchte J. Gay-Lussac bei Liebig das Salicin. Er fand *)

*) Annal. der Pharm. Bd. I. S. 43.

Digitized by Google

55,49 Kohlensloff
6,38 Wasserstoff
38,13 Sauerstoff
100,00

und Liebig erhielt ein davon nicht wesentlich verschiedenes Resultat. Die abgeleitete Formel $C_4 H_5 O_2$ fordert:

56,94 Kohlenstoff
5,80 Wasserstoff
37,26 Sauerstoff
100,00.

Auch diese Formel ist nur nach dem früheren Standpunkte der Analyse statthaft.

Laurent soll nach dem von J. Gay-Lussac erhaltenen Resultate die Formel $C_7 H_{10} O_4$ berechnet haben (Fr. Döbereiner's Supplement etc.) sie verlangt:

53,64 Kohlenstoff
6,26 Wasserstoff
40,10 Sauerstoff
100,00

was ebenfalls sehr von den durch den Versuch gefundenen Zahlen abweicht.

Ich hatte eben mehrere Analysen des Salicins beendet, als mir eine Notiz über die Zusammensetzung desselben und seiner Verbindung mit Bleioxyd, in den Comptes rendus No. II. 1838, von Raphael Piria zu Gesicht kam.

Für das Salicinhydrat (Salicine hydratée), worunter wohl das gewöhnliche krystallisirte Salicin zu verstehen ist, gibt Piria die Formel $C_{21} H_{28} O_{11}$ oder nach der Analyse der Bleiverbindung, welche er $C_{21} H_{24} O_9 + 3$ PbO fand, $C_{21} H_{24} O_9 + 2 H_2O$. Details über die Analyse und über die Darstellung der Bleiverbindung fehlen. Nach dieser Formel besteht das krystallisirte Salicin aus:

Digitized by Google

55,73 Kohlenstoff
6,06 Wasserstoff
38,21 Sauerstoff
100,00

was mit den Resultaten von J. Gay-Lussac und Liebig recht gut übereinstimmt.

Mir gaben 1) 0,5245 Gr. bei ohngefähr 100° getrocknetes, vollkommen weifses krystallisirtes Salicin

1,039 Kohlensäure = 0,287 Kohlenstoff
0,2985 Wasser = 0,033 Wasserstoff

2) 0,6745 Gr. Salicin
1,342 Kohlensäure = 0,371 Kohlenstoff
0,385 Wasser = 0,0427 Wasserstoff

3) 0,537 Gr. Salicin
1,064 Kohlensäure = 0,2942 Kohlenstoff
0,305 Wasser = 0,0338 Wasserstoff

4) 0,731 Gr. Salicin
1,4535 Kohlensäure = 0,4019 Kohlenstoff
0,416 Wasser = 0,0462 Wasserstoff

Das zu den ersten 3 Analysen verwendete Salicin war von einer gröfseren aus einer chemischen Fabrik erhaltenen Portion genommen, das zu der vierten Analyse aber aus einer der hiesigen Apotheken bezogen, um gegen nicht leicht zu erkennende Verunreinigungen gesichert zu seyn.

Die Resultate der Analysen auf Procente berechnet, ergeben nach

I.	II.	III.	IV.	
54,71	55,01	54,78	54,98	Kohlenstoff
6,29	6,33	6,29	6,32	Wasserstoff
39,00	38,66	38,93	38,70	Sauerstoff
100,00	100,00	100,00	100,00	

Die Formel von Piria C_{21} H_{28} O_{14} ist durch die An-

Digitized by Google

lyse der Bleiverbindung gerechtfertigt, und wenn man will auch durch die Analysen von Gay-Lussac und Liebig, ich könnte dieselbe nach meinen Untersuchungen nicht zugeben, da eine Differenz von einem Procent im Kohlenstoffgehalt bei einem so leicht verbrennlichen Körper kaum statthaft ist.

Für meine Analysen paſst besser das Verhältniſs C_{15} H_{20} O_8, was sehr wenig von Piria's Verhältniſs abweicht (21 : 28 : $11\frac{1}{5}$) es giebt:

55,35	Kohlenstoff
6,02	Wasserstoff
38,63	Sauerstoff.
100,00	

aber selbst hierbei scheint mir des Kohlenstoffs noch etwas zu viel und des Wasserstoffs zu wenig*).

Zu bemerken dürfte noch seyn, daſs nach Erdmann das Phloridzin C_{15} H_{18} O_7 ist, so daſs nach unserer Formel das Salicin das Hydrat des Phloridzin wäre. Erst nach der Veröffentlichung der Details von Piria's Arbeit, wird man entscheiden können, welche Formel dem Salicin gebührt, aber so viel kann schon jetzt behauptet werden, daſs die Formel C_2 H_4 O, welche Berzelius noch in die neueste Auflage seines Lehrbuchs aufgenommen hat, gewiſs nicht richtig ist.

Nachtrag.

Mulder, der die Zusammensetzung des Salicin's und auch des Phloridzins untersuchte, gelangte, nach einer brief-

*) Ich habe zur Controle der Analysen Kupferoxyd in einem Mörser verrieben, als wenn dasselbe mit der zu analysirenden Substanz gemengt werden sollte, und zwar eher langsamer als schneller, es dann in eine Verbrennungsröhre gefüllt und weiter alle Operationen vorgenommen, die bei einer Analyse auszuführen sind, so die Röhre wiederholt luftleer gepumpt, und nachdem dieselbe im Verbrennungsofen vollständig glühte, die Spitze derselben abgebrochen und die gewöhnliche Menge Luft durchgesogen. Das vorgelegte Chlorcalciumrohr hatte 4,5 Milligramm Feuchtigkeit aufgenommen, der Kaliapparat war kaum um 1 Milligramm schwerer geworden.

Digitized by Google

lichen Mittheilung zu folgenden Resultaten, welche mit denen von J. Gay-Lussac und Pelouze erhaltenen, übereinstimmen. Zur Analyse I. diente geschmolzenes, zu II. bei 100° in einem Luftstrome getrocknetes Salicin.

	Pelouze u. G. Lussac.	Mulder. I.	Mulder. II.	At.	berechn. Piria.
C.	55,49	55,13	55,40	21	55,73
H.	6,38	6,19	6,30	28	6,07
O.	38,13	38,68	38,30	11	38,20.

Atomgewicht = 2879,7.

100 Th. lufttrockenes Phloridzin verloren in einem Luftstrome bei 100° — 7,89. Das Atomgewicht ist dann 2628, wenn das Phloridzin 2 At. Wasser enthält. Beim Schmelzen verlor es 7,74 pCt. — Atomgewicht = 2682. 0,375 der, durch Eintröpfeln von basisch essigsaurem Bleioxyd in eine wässerige Auflösung des Phloridzins erhaltenen Bleiverbindung gaben 0,233 Bleioxyd, wornach man als Atomgewicht 2550 erhält, wenn auf 3 At. Oxyd 1 At. Phloridzin berechnet wird.

Das lufttrockene Phloridzin gab bei der Analyse:

	I.	II.	At.	berechn.
C.	53,56	53,98	21	53,65.
H.	6,06	6,12	30	6,26.
O.	40,38	39,90	12	40,11.

Atomgewicht = 2992,2.

Das geschmolzene Phloridzin gab:

	I.	II.	At.	berechn.
C.	57,37	57,48	21	58,00.
H.	5,66	—	26	5,86.
O.	36,97	—	10	36,14.

Atomgewicht = 2767,2.

Diese Resultate stimmen mit denen der Hrn. Petersen*) und Erdmannn überein; man hat also:

*) Annal. Bd. XV. S. 178.

Digitized by Google

	Phloridzin u. Salicin in d. Bleiverbind.		Phloridzin bei 100° und geschmolzen.		Salicin krystallk. u. geschmolzen.		Phloridzin krystallk.
		At.		At.		At.		At.
C.	—	21	—	21	—	21	—	21
H.	—	24	—	26	—	28	—	30
O.	—	9	—	10	—	11	—	12.

Das Salicin verliert sein Wasser erst, wenn dieses durch Bleioxyd ersetzt wird; das Phloridzin verliert 2 At. beim Erhitzen auf 100° und noch ein weiteres At. durch Bleioxyd. Das Salicin ist also Phloridzin minus 1 At. Wasser, oder besser vielleicht: das Salicin ist Phloridzin plus 1 At. Wasser.

O. L. Erdmann und R. Fr. Marchand fanden (Journ. für prakt. Chemie Bd. XV. S. 302.) für die Zusammensetzung des Salicins und des Phloridzins folgende Resultate:

Salicin.

	1.	2.	3.	4.	5.	Mittel.
C.	54,71	54,87	55,09	54,88	54,81	54,87.
H.	6,39	6,33	6,32	6,35	6,37	6,33.
O.	38,90	38,80	38,59	38,77	38,82	38,77.

Versuche das Atomgewicht aus der Bleiverbindung auszumitteln, gaben kein befriedigendes Resultat. Sie berechnen für die Zusammensetzung des Salicins nachstehende Formeln als dem von ihnen gefundenen Resultate am nächsten kommend:

	C.	H.	O.
$C_{37}\ H_{52}\ O_{20}$	= 54,88	— 6,30	— 38,82.
$C_{15}\ H_{21}\ O_{8}$	= 55,18	— 6,31	— 38,51.
$C_{24}\ H_{34}\ O_{13}$	= 54,81	— 6,35	— 38,84.

Phloridzin.

Aus einer Analyse des Phloridzins berechnen E. u. M. die Formel $C_{14}\ H_{17}\ O_{7}$; die Resultate sind, mit den von Petersen und früher von Erdmann erhaltenen zusammengestellt, folgende:

Digitized by Google

	Petersen.	Erdmann.	E. u. M.	berechnet.
C. .	56,95 —	57,67 —	57,08 —	57,04
H. .	5,82 —	5,89 —	5,61 —	5,68
O. .	37,22 —	36,44 —	37,31 —	37,28.

Die Ausmittelung eines zuverläfsigen Atomgewichts gelang E. und M. nicht. D. Red.

Untersuchungen über das Salicin und die daraus entstehenden Producte;

von *Piria.*

Das wasserfreie Salicin, so wie es in der Bleiverbindung enthalten ist, ist nach der Formel C_{21} H_{24} O_9 zusammengesetzt. Im krystallisirten Zustande enthält es zwei Atome Wasser, seine Zusammensetzung ist dann C_{21} H_{24} O_9 + 2 H_2 O. Die Bleiverbindung ist endlich ein dreibasisches Salz, das die Formel C_{21} H_{24} O_9 + 3 PbO hat.

Bei Einwirkung des Chlors auf das Salicin erhielt ich eine gelbe, krystallinische Verbindung = C_{21} H_{24} Cl_4 O_{11}, welche durch Einwirkung des Chlors auf das wasserhaltende Salicin zu entstehen scheint, denn sie enthält die Elemente des Salicins minus 4 At. Wasserstoff, an dessen Stelle 4 At. Chlor getreten sind.

Verdünnte Säuren verwandeln das Salicin in eine harzartige Materie, welche ich *Salicetin* genannt habe, und in Zucker, der in seinem Verhalten und seiner Zusammensetzung von dem Traubenzucker nicht abweicht. — Unter den verschiedenen Veränderungen, welche das Salicin von Seiten verschiedener Körper erleidet, ist aber keine interessanter, als die durch oxydirende Materien hervorgebrachte. Bevor ich in die nähere Beschreibung mich einlasse, mufs ich er-

Digitized by Google

wähnen, dafs diese Arbeit in dem Laboratorium des Hrn. Dumas und unter seiner Leitung ausgeführt wurde, wofür ich demselben hiermit öffentlich meinen Dank ausdrücke.

Erhitzt man ein Gemenge von Salicin, verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, so tritt eine lebhafte Reaction ein, wobei sich reichlich Kohlensäure und Ameisensäure entwickelt. Nimmt man statt des Manganhyperoxyds ein Gemenge von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man, wie in dem vorhergehenden Falle, Kohlensäure und Ameisensäure, aufserdem aber noch, wenn man die Destillationsproducte condensirt, eine ölartige Materie, die sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt.

Dieser Körper, welchen ich *Salicylwasserstoff* nenne, besitzt in hohem Grade die Eigenschaften der ätherischen Oele. Nach seiner Rectification über Chlorcalcium stellt er eine ölartige, beinahe farblose Flüssigkeit dar, von gewürzhaftem und angenehmen Geruch, der mit dem des Bittermandelöls einige Aehnlichkeit hat. Der Geschmack ist brennend, aromatisch.

In Wasser ist der Salicylwasserstoff ziemlich auflöslich; die Auflösung besitzt die Eigenschaft, Eisenoxydsalze, selbst in sehr verdünnter Auflösung, dunkelviolett zu färben. Sein spec. Gewicht ist 1,1731 bei 13,5°. Er kocht bei 196,5° unter 0,760 m. Seine Zusammensetzung und Atomgewicht werden durch die Formel $C_{14} H_{12} O_4$ ausgedrückt. Er ist folglich mit der wasserhaltigen Benzoesäure isomer.

Die Dichtigkeit seines Dampfes ist = 4,27. Jedes Volum des Dampfes besteht hiernach aus:

$3\frac{1}{2}$ Vol.	Kohlenstoff	2,9512
3 —	Wasserstoff	0,2064
1 —	Sauerstoff	1,1026.
		4,2602.

genau wie die krystallisirte Benzoesäure.

Digitized by Google

Der Salicylwasserstoff geht mit anderen Körpern keine directe Verbindung ein, ohne eine Veränderung zu erleiden. Chlor, Brom, Metalloxyde entziehen ihm, bei ihrer Einwirkung, ein Aeq. Wasserstoff, an dessen Stelle ein Aeq. Chlor, Brom oder Metall tritt; in dem Salicylwasserstoff ist folglich ein Aeq. Wasserstoff enthalten, was durch ein Aeq. eines anderen Körpers ersetzt werden kann, und eine andere Materie, $C_{14}\ H_{10}\ O_4$, welche immer unveränderlich bleibt. Letztere erfüllt also die Bedingungen, welche ein zusammengesetztes Radical bezeichnen, das, wie Cyan und Benzoyl, die Rolle eines einfachen Körpers spielt. Um seinen Ursprung anzudeuten, nenne ich dieses hypothetische Radical *Salicyl*, wobei für seine Verbindungen die Nomenclatur befolgt wird, welche für die Verbindungen der einfachen, nicht metallischen Körper im Gebrauch ist.

Das Oel ist also eine Verbindung von Salicyl mit Wasserstoff, und seine rationelle Formel ist $C_{14}\ H_{10}\ O_4 + H_2$; es ist folglich eine wirkliche Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical, wie die Cyanwasserstoffsäure. Es verliert, wie diese, beim Zusammenkommen mit Metalloxyden, ein Aeq. Wasser, und die dabei entstehenden Verbindungen sind den Cyanüren analog. Vergleicht man nun die Formel des Salicylwasserstoffs mit der der wasserhaltigen Benzoesäure, so sieht man, wie schon oben erwähnt, dafs beide genau dieselbe Zusammensetzung haben, d. h. $C_{14}\ H_{12}\ O_4$. Ebenso sind die Salicylmetalle isomer mit den entsprechenden wasserfreien benzoesauren Salzen; den es ist

$$C_{14}\ H_{10}\ O_4 + M = C_{14}\ H_{10}\ O_3 + MO.$$

Das Salicyl müfste hiernach nach der Formel $C_{14}\ H_{10}\ O_4$ zusammengesetzt seyn. Man könnte es als ein höheres Oxyd des Benzoyls betrachten, wenn dieses $C_{14}\ H_{10}\ O_2$ ist; oder auch beide als verschiedene Oxydationsstufen eines Kohlenwasserstoffs, $C_{14}\ H_{10}$. Nach dieser, von Hrn. Dumas aus-

Digitized by Google

gesprochenen Hypothese, würde dieser Kohlenwasserstoff drei Verbindungen mit Sauerstoff bilden, welche dem Stickoxydgas, der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure entsprächen.

Bei Behandlung des Salicylwasserstoffs mit überschüssigem Kali bildet sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas eine Säure, die im wasserfreien Zustande die Formel $C_{14} H_{10} O_5$ hat. Dieser Körper ist also seiner Zusammensetzung wie seiner Entstehungsart nach, das Oxyd des Salicyls, gerade wie die Benzoesäure das Oxyd des Benzoyls ist. Nach dieser Voraussetzung gehörte ihm der Name *Salicin-* oder *Salicylsäure.* Wenn aber das Benzoyl und Salicyl selbst zwei verschiedene Oxydationsstufen des Kohlenwasserstoffs $C_{14} H_{10}$ sind, so ist die Salicylsäure die Oxydationsstufe dieses Kohlenwasserstoffs, welche der Salpetersäure in der Reihe der Oxyde des Stickstoffs entspricht. In diesem Falle scheint es mir naturgemäfser für diese verschiedenen Oxyde eine Nomenclatur zu befolgen, welche die Beziehungen in der Zusammensetzung mit den entsprechenden Oxyden des Stickstoffs ausdrückt. Es stehen hier beide Reihen übersichtlich:

$N_2 O_2$ Stickoxyd.	$C_{14} H_{10} + O_2$ Benzoyl.
$N_2 O_3$ salpetrige Säure.	$C_{14} H_{10} + O_3$ Benzoesäure.
$N_2 O_4$ Untersalpetersäure.	$C_{14} H_{10} + O_4$ Salicyl.
$N_2 O_5$ Salpetersäure.	$C_{14} H_{10} + O_5$ Salicylsäure.

Nach dieser Annahme entsprächen die Benzoesäure und die neue, bei Einwirkung von Kali auf Salicylwasserstoff entstehende Säure, der salpetrigen und der Salpetersäure in der Stickstoffreihe. Man könnte hiernach die erstere benzige Säure, (acide benzeux) die letztere Benzinsäure (a. benzique) nennen.

Da die Salicylmetalle gröfstentheils unlöslich sind, so kann man sie durch doppelte Zersetzung mittelst Salicylkalium darstellen. Letzteres erhält man sehr leicht, wenn man

Digitized by Google

eine concentrirte Auflösung von Kali mit Salicylwasserstoff schüttelt; das Ganze gesteht zu einer gelben krystallinischen Masse. Durch Auflösen in heifsem wasserfreiem Alkohol erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit, das Salicylkalium in schönen goldgelben Blättchen krystallisirt. Die einzige, hierbei zu beachtende Vorsicht ist, das Salz nicht an der Luft liegen zu lassen, so lange es noch feucht ist, da es sich in diesem Falle rasch verändert und in einen schwarzen Körper umwandelt, auf den ich später zurückkommen werde.

Das Salicylkalium enthält eine gewisse Menge Krystallwasser, wovon es, ohne theilweise Zersetzung, nur schwierig befreit werden kann. Im wasserfreien Zustande hat es die Formel $C_{14} H_{10} O_4 + K$. Das Salicylbarium ist ein schön citrongelbes Pulver, etwas löslich in Wasser, besonders heifsem, woraus es beim Erkalten krystallinisch niederfällt. Es enthält 2 At. Krystallwasser, welche es bei einer um einige Grade höheren Temperatur als 100° in einem trockenen Luftstrom leicht abgiebt. Die Formel $(C_{14} H_{10} O_4 + Ba) + 2$ aq. drückt seine Zusammensetzung aus.

Das Salicylkupfer ist wasserfrei. Man erhält es am besten durch Schütteln von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat mit einer wässerigen Lösung von Salicylwasserstoff in Ueberschufs. Seine Formel ist $C_{14} H_{10} O_4 + Cu$.

Das Chlorsalicyl gewinnt man sehr leicht, wenn man Chlorgas in Salicylwasserstoff, in der Kälte strömen läfst. Die Flüssigkeit erhitzt sich hierbei stark, unter starker Entwicklung von salzsauren Dämpfen. Wenn sich keine Salzsäure mehr bildet, ist die Reaction beendet. Die Flüssigkeit gesteht zu einer krystallinischen, bisweilen etwas gelblichen Masse von Chlorsalicyl, welches man durch Auflösung in heifsem Alkohol und Krystallisation rein und farblos erhält.

Das so dargestellte Chlorsalicyl bildet rechtwinkliche, perlmutterglänzende Tafeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol

Digitized by Google

und Aether. Die Auflösung in ätzenden Alkalien ist gelb gefärbt. Säuren schlagen daraus das Chlorsalicyl unverändert wieder nieder. Neutralisirt man das Alkali mit einer Säure, so wird das Chlorür gefällt, und die Auflösung enthält kein Chlorkalium. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsalicyl zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich ohne Veränderung verflüchtigt. Seine Formel ist $C_{14} H_{10} O_4 + Cl_2$. Es verbindet sich direct mit den Alkalien und alkalischen Erden, indem es gegen sie die Rolle einer schwachen Säure spielt. Die Kaliverbindung krystallisirt in gelben Schuppen; die Barytverbindung bildet ein gelbes Pulver. Diese Körper enthalten das Chlorsalicyl und die Base zu gleichen Atomen.

Ammoniak scheint sich mit dem Chlorsalicyl nicht zu verbinden; es wirkt aber auf eine ganz eigenthümliche Weise darauf ein, wovon man in der organischen Chemie kein Beispiel kennt.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Chlorsalicyl, so färbt sich dieses nach und nach immer stärker gelb; gleichzeitig condensiren sich, an dem anderen Ende der Röhre, Wassertropfen; nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet. Die gelbe, aus der Röhre genommene Materie gibt, beim Behandeln mit kaltem Wasser, an dieses keine Spur von Salmiak ab. Das Chlorsalicyl verliert demnach, bei der Einwirkung des Ammoniaks, kein Chlor, sondern Sauerstoff, da die einzigen hierbei gebildeten Produkte Wasser und der gelbe Körper sind, welchen ich *Chlorosamid* nenne. Dieser Körper besitzt die Eigenschaft, Chlorsalicyl und Ammoniak wieder zu erzeugen, indem er sich die Elemente des Wassers aneignet; es reicht hierzu hin, ihn mit einer sauren oder alkalischen Auflösung zu erhitzen. In ersterem Falle verbindet sich die Säure mit dem Ammoniak, und Chlorsalicyl wird frei, in dem letzteren entwickelt sich Ammoniak und das Alkali verbindet sich mit dem Chlorsalicyl. In der Siedhitze ist zu dieser Umwand-

Digitized by Google

lung Wasser schon allein hinreichend. Das Chlorosamid ist nach der Formel $C_{14}\ H_{10}\ O_2\ N_{\frac{1}{3}}\ Cl_2$ zusammengesetzt. Diese Zusammensetzung ist das Resultat der Einwirkung von $1\frac{1}{3}$ At. Ammoniak auf 1 At. Chlorsalicyl, wobei aller Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser verschwindet. — Das Chlorosamid ist merkwürdig, weil in seine Zusammensetzung der Stickstoff in einer Bruchzahl von Atomen eingeht.

Bromsalicyl erhält man wie die Chlorverbindung; seine Eigenschaften weichen so wenig von denen der letzteren ab, dafs es unmöglich seyn würde, beide Körper anders, als durch die Analyse zu unterscheiden. Es verbindet sich ebenso mit den Basen, und trockenes Ammoniakgas bildet damit *Bromosamid*.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt den Salicylwasserstoff in der Siedhitze, in eine neue gelbe, in grofsen Blättern krystallisirende Säure. Diese Säure bildet, durch ihre Verbindung mit Basen, gelbe Salze, welche beim Erhitzen heftig verpuffen. Sie enthält Stickstoff und ist nach der Formel $C_{12}\ H_6\ N_8\ O_{12}$ zusammengesetzt.

(Comptes rendus 1838. 2. sem. Nro. 22.)

Ueber das ätherische Oel der Blüthen von Spiraea Ulmaria;

von *J. Dumas*.

Das über die Blüthen der Spiraea Ulmaria abgezogene Wasser besitzt merkwürdige Eigenschaften, die von Apotheker Pagenstecher in Bern untersucht wurden. Er entdeckte das ätherische Oel, was diesem Wasser seine Eigenthümlichkeit verleiht, und überzeugte sich, dafs dieses Oel sich so verhält, dafs man darin die Existenz eines der Körper anneh-

Digitized by Google

men kann, welche man gegenwärtig als organische Radikale betrachtet.

Diese durch ihre Klarheit und Genauigkeit ausgezeichneten Versuche wurden von Hrn. Löwig, Prof. der Chemie in Zürich, wiederholt. Er analysirte das Oel und seine hauptsächlichsten Verbindungen und zog daraus den Schlufs, dafs man das Oel der Spiraea Ulmaria als eine Wasserstoffsäure, $C_{12} H_{10} O_4 H_2$, betrachten müsse. Diese Formel stützte sich auf so vielfältige Analysen, dafs man jede weitere Untersuchung dieses Gegenstandes als überflüssig betrachten konnte. Als ich mich in letzterer Zeit zu Bern befand, bat ich, aus blofser Neugierde, Hrn. Pagenstecher mir die sonderbaren, von ihm entdeckten Produkte zu zeigen. Aber kaum hatte er mir das Oel der Spiraea Ulmaria gegeben, als mir seine gänzliche Analogie mit dem von Hrn. Piria aus dem Salicin dargestellten Oele auffiel. Eine weitere Untersuchung bestätigte nur diese Wahrnehmung.

Das Oel der Spiraea ist, nach Pagenstecher, kein homogener Körper; ein Theil davon verbindet sich mit Kali, der andere nicht. Letzteres, das dem anderen in geringem Verhältnifs beigemischt ist, ist leichter als Wasser; das erstere, auf welches sich meine Vermuthung über seine Identität mit dem Oele aus dem Salicin bezieht, schwerer als Wasser.

1. Beide Oele haben ohngefähr denselben Geruch, was noch frappanter wird, wenn man das Oel der Spiraea mit Kali verbindet, die erhaltenen Krystalle preſst, und das saure Oel mittelst Weinsäure abscheidet.

2. Beide Oele lösen sich im Wasser und ertheilen ihm die Eigenschaft, Eisenoxydsalze violett roth zu färben. Diese Färbung ist so identisch, dafs man, bei vergleichenden Versuchen, beide Flüssigkeiten nicht von einander unterscheiden kann.

3. Mit einer concentrirten Kalilösung vermischt, verdickt sich das Spiraeaöl sogleich; es bildet sich ein gelbes Salz,

Digitized by Google

welches, nach dem Pressen und Auflösen in heifsem Alkohol, beim Erkalten in schön gelben krystallinischen Blättchen niederfällt. An der Luft färben sie sich rasch schwärzlichgrau.

Das Oel aus dem Salicin verhält sich gerade so.

4. Ich schüttelte die wässrige Lösung des Oels der Spiraea mit Kupferoxydhydrat und erhielt einen reichlichen, flockigen, gelblich grünen Absatz.

Das Salicinöl verhält sich eben so, und die Niederschläge haben ganz gleiche Eigenschaften.

5. Beim Behandeln des Spiraeaöls mit Salpetersäure erhält man 2 saure Producte, ein gelbes und ein farbloses, welche mit dem, unter gleichen Umständen aus dem Oele des Salicins dargestellten, absolut gleich sind.

6. Ich behandelte endlich das Oel der Spiraea mit Chlorgas, wo es sich zuerst violett färbte; bald verschwand aber die Farbe und unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure bildte sich gleichzeitig ein krystallisirtes Product, was sich genau wie Chlorsalicyl verhielt. Es war mir unmöglich, sie im Ansehen, der Art zu sublimiren, zu schmelzen oder aus Alkohol zu krystallisiren, zu unterscheiden.

Bei der Analyse erhielt ich in mehreren Versuchen 53 Kohlenstoff und 3,2 Wasserstoff, welche Resultate von den von Löwig gefundenen sehr abweichen, aber sehr nahe mit denen übereinstimmen, welche das Chlorsalicyl gibt, welches der Analyse nach 54 Kohlenstoff und 3,2 Wasserstoff enthält. Man könnte für ersteres keine Formel berechnen, welche von der, von Piria für das zweite angenommenen, abwiche.

Die Chlorverbindung des Oels der Spiraea verbindet sich, wie das Chlorsalicyl, mit Kali zu einer gelben krystallisirbaren Verbindung.

Digitized by Google

Nachtrag der Redaction.

Wie schon bei mehrern Gelegenheiten in den Annalen erwähnt worden ist, hat sich Hr. Dr. Ettling mit der Untersuchung des aus der Spiraea Ulmaria erhaltenen Oeles beschäftigt. Die von ihm schon vor drei Jahren erhaltenen Resultate wichen gänzlich von den Löwig'schen ab; er fand, dafs das Oel der Spiraea Ulmaria dieselbe Zusammensetzung, wie die wasserhaltige Benzoesäure habe, und diese merkwürdige Entdeckung machte eine wiederholte Ausmittelung der Zusammensetzung nothwendig, woran Hr. Dr. Ettling durch Mangel an Oel verhindert war. Seit einiger Zeit durch eine neue Sendung dieses seltenen Oeles in den Stand gesetzt, seine Untersuchung weiter auszudehnen, fand er nicht allein sein früheres Resultat bestätigt, sondern es ergab sich auch hieraus mit Gewifsheit, dafs der saure Bestandtheil des Oels der Spiraea mit der von Piria aus dem Salicin dargestellten Verbindung identisch sey. Indem wir uns die ausführliche Mittheilung von Ettling's Arbeit, nach ihrer Vollendung vorbehalten, beschränken wir uns hier nur auf einige der hauptsächlichsten Resultate, so weit diese mit Piria's Arbeit in Beziehung stehen.

Das Oel der Spiraea Ulmaria ist ein Gemenge von zwei, vielleicht drei, flüchtigen ölartigen Stoffen, von denen der eine, mit Piria's Salicylwasserstoff identische, von Ettling *salicylige Säure* genannt wird. Läfst man das Oel mehrere Wochen bei einer Temperatur von — 18° bis 20° stehen, so scheiden sich grofse, durchsichtige Krystalle der Säure aus, welche in gewöhnlicher Temperatur schmelzen. Das Oel enthält aufserdem eine kampherartige, in weifsen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Materie, die bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt. Aus dem Spiraea-Oel erhält man die salicylige Säure, indem es mit verdünnter Kalilauge so lange destillirt wird, als noch in dem Destillate Oeltröpfchen enthalten sind.

Digitized by Google

Die rückständige Auflösung von salicyligsaurem Kali übersättigt man nun mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt aufs neue, wo mit den Wasserdämpfen salicylige Säure übergeht. Bei der Darstellung aus Salicin, welche am vortheilhaftesten ist, nimmt man am besten 1 Th. Salicin, 1 Th. chromsaures Kali, $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäurehydrat und 20 Th. Wasser. In einem Theile des letzteren löst man vorher das Salicin auf, mit dem andern Theile verdünnt man die Schwefelsäure und mischt alles in einer Retorte, worauf sich unter Selbsterhizzung ein gelindes Brausen zeigt, nach dessen Aufhören man die Destillation beginnt. Ein halbes Pfund Salicin gibt etwa zwei Unzen salicylige Säure. Ihr Siedpunct liegt zwischen 182° — 185°.

Die Zusammensetzung des Hydrats der salicyligen Säure wird durch die Formel $C_{14} H_{10} O_3 + aq.$ ausgedrückt; mit den Metalloxyden verbindet sie sich zu den salicyligsauren Salzen, indem ihr Hydratwasser durch ein Aeq. Metalloxyd ersetzt wird. Die Verbindungen der salicyligen Säure mit den Alkalien und mit Ammoniak sind löslich und besitzen eine alkalische Reaction; alle übrigen sind unlöslich: die meisten dieser Verbindungen sind gelb, und enthalten Krystallwasser.

Das *salicyligsaure Ammoniumoxyd*, dessen wahrscheinliche Formel $C_{14} H_{10} O_3 + N_2 H_8 O$ ist, erhält man durch Uebergiefsen von salicyliger Säure mit concentrirtem Ammoniak. Es bildet eine feste, gelbe, geschmacklose Masse, von schwachem Rosengeruch. Es ist im Wasser und Alkohol sehr wenig mit gelber Farbe löslich, in heifsem Alkohol leicht; nach dem Erkalten der gesättigten Lösung erhält man zarte, durchsichtige, büschelförmig vereinigte Nadeln von hellgelber Farbe. Trockne salicylige Säure absorbirt leicht trocknes Ammoniakgas; die Verbindung enthält, nach Ettling, in 100 Th. 91,1681 Säure und 8,8319 Ammoniak, was 3 Atomen salicyliger Säure und 2 Aeq. Ammoniak entspricht.

Digitized by Google

Löst man salicylige Säure in ihrem dreifachen Volum Weingeist und setzt tropfenweise Aetzammoniak zu, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen Brei von feinen gelben Nadeln. Bei schwacher Erwärmung lösen sich die Krystalle vollständig auf und es bilden sich in dieser Auflösung bei ruhigem Stehen goldgelbe, glänzende, durchsichtige Prismen von *Salicylimid*, die im trockenen Zustande hart und pulverisirbar sind. Die Formel des Salicylimids ist $C_{42} H_{36} O_6 N_4$; bei seiner Bildung zerlegen sich 3 At. salicyliger Säure mit 2 Aeq. Ammoniak unter Abscheidung von 6 At. Wasser. Die weingeistige Flüssigkeit, in der sich dieser Körper gebildet hat, ist nicht mehr vermögend, selbst nicht bei Siedhitze, die gebildeten Krystalle wieder aufzulösen, sie bedürfen eines dreimal gröfseren Volums Alkohol. Diefs scheint zu beweisen, dafs sich im Anfange salicyligsaures Ammoniak bildet, welches, leicht in Weingeist löslich, bei längerer Berührung mit Ammoniak und langsamer Ausscheidung in Salicylimid übergeht. Durch trockene Destillation wird dieser Körper, unter Rücklassung von Kohle, zersetzt. Durch Säuren und Alkalien wird er zerlegt in salicylige Säure und Ammoniak; er ist in kaltem und siedendem Wasser unlöslich.

Beim Auflösen des neutralen salicyligsauren Kali's in heifsem Alkohol und Zusatz von salicyliger Säure krystallisirt beim Erkalten ein saures Salz in gelblichweifsen, feinen, langen, glänzenden Nadeln, das die Formel $2\,C_{14} H_{10} O_3 + \left.\begin{matrix} KO \\ aq. \end{matrix}\right\}$ hat. Im trockenen Zustande wird es bei 120° gelb, zerlegt sich mit Wasser in Säure, welche sich abscheidet und in neutrales Salz.

Löst man salicylige Säure in schwachem Alkohol und setzt der kochenden Flüssigkeit essigsaures Bleioxyd zu, so setzt sie beim Erkalten basisch salicyligsaures Bleioxyd ab, welchem eine gewisse Menge Säure anhängt, die man durch kochenden Alkohol hinwegnehmen kann. Es ist ein citron-

Digitized by Google

gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, was sich beim Erhitzen unter Wasser und Säureverlust aufbläht. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{14} H_{10} O_3 + 2 PbO$ ausgedrückt. Fällt man basisch essigsaures Bleioxyd mit salicyliger Säure, so erhält man ein säurefreies gelbes Pulver von derselben Zusammensetzung.

Zusammensetzung einiger neuen kleesauren Doppelsalze;

von *Bussy.**)

Kleesaures Eisenoxyd-Ammoniak.

Man erhält dieses Salz durch Behandeln von Eisenoxydhydrat mit zweifach kleesaurem Kali. Die dunkelgrüne Flüssigkeit setzt beim Erkalten octaedrische Krystalle mit rhombischer Basis ab, deren Winkel unter sich wenig verschieden sind. Beim langsamen Verdampfen erhält man mehr Krystalle als beim blofsen Erkalten, da das Salz in der Wärme nicht viel löslicher ist als in der Kälte.

Das Salz enthält gerade so viel Wasser als nöthig ist, um mit dem darin vorhandenen Ammoniak ($3 N_2 H_6$) Ammoniumoxyd ($3 N_2 H_3 O$) zu bilden, woraus hervorgeht, dafs es kein

---

*) Die von Hrn. Bussy untersuchten kleesauren Doppelsalze sind das kleesaure Eisenoxydkali, — Eisenoxydnatron, — Chromoxydkali, — Eisenoxyd-Ammoniak, -Thonerdenatron und -Antimonoxydkali. Die Zusammensetzung der 3 ersten Salze ist schon von Graham (Annal. Bd. XXIX. S. 9) und zwar mit gleichem Resultate ausgemittelt, (nur dafs letzterer auch in dem kleesauren Eisenoxydnatron 10 At. Wasser fand, von denen es 4 Atome bei 100° verliert. Wir geben defshalb hier nur die Zusammensetzung der drei letzteren Salze.
D. Red.

Digitized by Google

Krystallisationswasser enthält. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden
1 At. Eisenoxyd . . .	978,409	— 20,92	— 21,00
3 — Ammoniumoxyd .	980,850	— 20,97	— 20,71
6 — Kleesäure	2717,250	— 58,10	— 57,85
	4676,509	— 99,99	— 99,56.

Die Formel ist also: $Fe_2 O_3 + 3 C_2 O_3 + 3 (N_2 H_8 O, C_2 O_3)$.

Kleesaures Thonerde-Natron.

Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von gallertartiger Thonerde in einer Auflösung von zweifach kleesaurem Natron und langsames Verdampfen; die Krystallbildung wird erleichtert, wenn man Alkohol so zu der Flüssigkeit giefst, dafs er sich nur langsam damit mischt. Es sind dünne Blättchen, welche einem Prisma mit rhombischer Base anzugehören scheinen. Bei 100° verlieren sie leicht ihren Wassergehalt.

Die Zusammensetzung, welche von der des entsprechenden Eisenoxydsalzes nicht abweicht, ist nach der Analyse:

1 At. Thonerde	642,33	— 12,34
3 — Natron	1172,69	— 22,52
6 — Kleesäure	2717,25	— 52,18
6 — Wasser	674,87	— 12,96
	5207,14	— 100,00

und entspricht der Formel $Al_2 O_3 + 3 C_2 O_3 + 3 NaO + 3 C_2 O_3 + 6$ aq.

Kleesaures Antimonoxyd-Kali.

Bei Einwirkung von zweifach kleesaurem Kali auf überschüssiges Antimonoxyd löst sich dieses auf und beim Erkalten der Auflösung erhält man schiefe Prismen von einer, den vorhergehenden Doppelsalzen entsprechenden Zusammensezzung. Gewöhnlich ist das Salz mit einem anderen, schwerer

Digitized by Google

löslichen Dodpelsalze gemengt, das in kleinen verworrenen Krystallen niederfällt; beide Salze sind aber wenig beständig. Das der Analyse unterworfene zersetzt sich partiell beim Auflösen in vielem Wasser; die Flüssigkeit trübt sich und setzt eine weifse Materie ab, die viel Antimonoxyd enthält; aus der überstehenden Lauge krystallisirt dann reines saures kleesaures Kali.

Die prismatischen Krystalle enthalten 9,5 pCt. Wasser. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

		berechnet		gefunden
1 At. Antimonoxyd . .	1912,904	— 27,04	—	27,33
3 — Kali	1767,748	— 25,01	—	24,83
6 — Kleesäure . . .	2717,250	— 38,40	—	38,34
6 — Wasser	674,874	— 9,64	—	9,50
	6472,776	— 100,09	—	100,00.

und entspricht der Formel $Sb_2 O_3 + 3 C_2 O_3 + 3 (KO + C_2 O_3) + 6$ aq.

(Journal de Pharm. Dcbr. 1838. S. 509.)

Zusammensetzung des Meconin's, Piperin's, Cantharidin's und Picrotoxin's;

von *V. Regnault.*

Alle diese Stoffe gehen mit Säuren keine Verbindungen ein. In mit Salzsäure angesäuertem Weingeist aufgelöst und im leeren Raume verdampft, hinterlassen sie einen Rückstand, der keine Spur der zugesetzten Säure enthält.

Meconin.

Das analysirte Meconin war völlig weifs und sehr deutlich in fein gruppirten Prismen krystallisirt. Es enthält keinen Stickstoff.

Digitized by Google

I. 0,300 gaben 0,146 Wasser und 0,676 Kohlensäure.
II. 0,302 „ 0,145 „ „ 0,678 „
III. 0,3015 „ 0,144 „ „ 0,680 „

Die Zusammensetzung ist hiernach: *)

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
10 At.	Kohlenstoff	764,4 — 62,30	— 62,22	— 62,07	— 62,36
10 —	Wasserstoff	62,5 — 5,10	— 5,40	— 5,33	— 5,30
4 —	Sauerstoff	400,0 — 32,60	— 32,38	— 32,60	— 32,34
		1226,9 100,00	100,00	100,00	100,00.

Der Siedpunct des Meconins ist, nach Couerbe bei 155°; ich hoffte hiernach seine Analyse durch die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes, nach dem Verfahren von Gay-Lussac, welches nur geringe Quantitäten von Materie erfordert, controliren zu können; aber die Temperatur des Oelbades stieg bis auf 270°, ohne dafs das Meconin sich in Dampf verwandelte.

Piperin.

Das Piperin krystallisirt in rhomboidalen Prismen, deren Winkel 85°,40′ und 94°,20′ betragen. Keiner der von mir untersuchten Krystalle war deutlich ausgebildet.

I. 0,390 gaben 0,236 Wasser und 1,016 Kohlensäure.
II. 0,2825 „ 0,174 „ „ 0,739 „

0,665 gaben 27,5 C. C. Stickgas bei 11° und 0,760 m Bar.

Man erhält hieraus: **)

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
34 At.	Kohlenstoff . . .	2599,0 — 71,94	— 72,03	— 72,33
38 —	Wasserstoff . . .	237,1 — 6,56	— 6,72	— 6,84
2 —	Stickstoff	177,0 — 4,90	— 4,94	— 4,94
6 —	Sauerstoff	600,0 — 16,70	— 16,31	— 15,89
		3613,1 100,00	100,00	100,00.

*) Couerbe's Analyse s. Annal. Bd. V. S. 189.
**) Die von Liebig gefundene Zusammensetzung s. Annal. Bd. VI. S. 27.

Digitized by Google

Cantharidin.

Das Cantharidin krystallisirt sehr deutlich in rhomboidalen Tafeln; es enthält keinen Stickstoff.

I. 0,326 gaben 0,183 Wasser und 0,722 Kohlensäure.
II. 0,350 „ 0,196 „ „ 0,783 „
III. 0,384 „ 0,197 „ „ 0,788 „

Diefs entspricht:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
10 At.	Kohlenstoff	764,4 — 61,68	— 61,24	— 61,85	— 61,55
12 —	Wasserstoff	74,9 — 6,04	— 6,23	— 6,22	— 6,19
4 —	Sauerstoff	400,0 — 32,28	— 32,53	— 31,93	— 32,26
		1239,3 100,00	100,00	100,00	100,00.

Picrotoxin.

Das Picrotoxin enthält keinen Stickstoff. Die gefundenen Zahlen weichen etwas von denen der Herren Pelletier und Couerbe*) ab.

I. 0,400 gaben 0,210 Wasser und 0,871 Kohlensäure.
II. 0,347 gaben, mit chlorsaurem Kali verbrannt, 0,178 Wasser und 0,759 Kohlensäure.

Man erhält hieraus:

	I.	II.	Pell. u. Couerbe.
Kohlenstoff . . .	60,21	— 60,47	— 60,91
Wasserstoff . . .	5,83	— 5,70	— 6,00
Sauerstoff	33,96	— 33,83	— 33,09
	100,00	— 100,00	— 100,00.

*) Annal. d. Pharm. Bd. X. S. 192.

Digitized by Google

Ueber das Verhalten der Ueberchlorsäure zu Alkohol;

von *Fr. Weppen.*

Zur Befestigung unserer Ansichten von der Ursache der Aether-Bildung ist es wichtig, das Verhalten der verschiedenartigsten Säuren zum Alkohol kennen zu lernen. Wie sich die Chlorsäure zum Alkohol verhält, scheint durch die Versuche von Serullas im Klaren zu seyn; sie scheint keine Aether-Bildung, sondern nur eine Oxydation des Alkohols zu bewirken. Dagegen ist über die Wirkung der Ueberchlorsäure auf den Alkohol bis jetzt nichts bekannt geworden. Diefs gab Veranlassung zu den folgenden Versuchen, die ich in dem Universitäts-Laboratorio zu Göttingen unter Leitung des Hrn. Prof. Wöhler angestellt habe. Es geht daraus hervor, dafs diese Säure auf den Alkohol, ohne sich mit ihm zu verbinden, ganz dieselbe Wirkung ausübt, wie die Schwefelsäure, dafs sie ihn nämlich in freiwerdenden Aether (Aethyloxyd) verwandelt.

Wenn man concentrirte Ueberchlorsäure mit dem doppelten Volum 90procentigem Alkohol destillirt, so geht Anfangs blos Alkohol über, aber allmählig steigt der Siedepunct der Mischung und Aether fängt an zu destilliren, der sich durch Wasser abscheiden läfst. Treibt man die Destillation noch weiter, so erfüllt sich die Retorte mit weifsen Dämpfen, das Destillat riecht eigenthümlich, wie nach Weinöl und die Mischung schwärzt sich. Die Ueberchlorsäure scheint sich, was auffallend genug ist, hierbei auch zuletzt nicht mehr zu zersetzen und ist auf solche Weise aller Alkohol ganz zersetzt, so kann die Säure wiederum eine neue Portion Alkohol in Aether verwandeln.

Um zu erfahren, ob es ein überchlorsaures Aethyloxyd,

Digitized by Google

(eine Aetherüberchlorsäure) gebe, wurde 90procentiger Alkohol mit Ueberchlorsäure einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen; eine andere solche Mischung wurde bis nahe zum Sieden erhitzt. Beide Flüssigkeiten wurden alsdann jede für sich mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Es schlug sich überchlorsaures Kali nieder und beim Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit unter der Luftpumpe blieb nur wenig von einem weifsen Salze zurück, welches hauptsächlich aus kohlensaurem Kali bestand und nur so geringe Spuren von organischer Materie enthielt, dafs die Möglichkeit der Bildung eines überchlorsauren Aethyloxydsalzes auf diesem Wege sehr zweifelhaft wird. Indefs könnte defshalb doch in dem Gemische von concentrirter Ueberchlorsäure mit Alkohol ein überchlorsaures Aethyloxyd enthalten seyn, das aber, vielleicht wegen der Schwerlöslichkeit des überchlorsauren Kali's, beim Sättigen mit Kali in dieses Salz und Alkohol zerfiele. Andere Basen scheinen nicht anwendbar zu seyn, weil keine mit dieser Säure ein unlösliches Salz bildet.

Die zu diesen Versuchen angewandte Ueberchlorsäure war auf zweierlei Art dargestellt. 1) Durch Destillation von Chlorsäure, die man aus chlorsaurem Kali mit Kieselfluorwasserstoffsäure erhalten hatte. Bei dieser Bereitung wird der gröfste Theil der Ueberchlorsäure zersetzt und man kann sie nicht so frei von Wasser bekommen, wie nach der folgenden Methode, aber die wenige so erhaltene Säure ist rein. 2) Durch Zersetzung von überchlorsaurem Kali, bereitet aus chlorsaurem Kali durch Schmelzen, mit concentrirter Schwefelsäure. Hierbei wird das Salz, unter Anwendung der Schwefelsäure nach dem gewöhnlichen Atomverhältnifs, nur sehr unvollständig zersetzt. Nimmt man die doppelte Menge, so schmilzt das Salz in der Retorte nicht und gielst man nach beendeter Destillation auf den trocknen Rückstand Wasser, so findet man auch bei diesem Verhältnifs einen grofsen Theil des über-

Digitized by Google

chlorsauren Kali's unzersetzt. Nimmt man 4 Atomgewichte Schwefelsäure auf 1 Atom Salz, so schmilzt zwar die Masse, aber dennoch zeigt sich, dafs es nicht ganz zersetzt worden ist. Es bedarf bei dieser Methode keiner bedeutenden Hitze, um die Ueberchlorsäure zu destilliren, sie geht sehr leicht über, nur hat man für gute Abkühlung zu sorgen. Die Säure erstarrt im Retortenhalse zu einer weifsen, zum Theil krystallinischen, zum Theil talgartig geronnenen Masse, welche an der Luft stark raucht. Aber selbst bei sehr vorsichtig geleitetem Feuer wird stets ein grofser Theil in Chlor und Sauerstoff zerlegt, so dafs man verhältnifsmäfsig wenig Ueberchlorsäure bekommt.

Einfache Bereitungsart von Schwefelcyankalium;

von *A. Wiggers.*

Vermischt man Cyankalium mit so viel reinem und fein zertheiltem Schwefel, als zur Verwandlung des darin enthaltenen Cyans in Schwefelcyan erforderlich ist, und begiefst das Gemenge mit Wasser, so lösen sich beide darin beim Erwärmen sehr leicht auf; man erhält eine farbenlose Flüssigkeit, die beim Verdunsten nur reines Schwefelcyankalium liefert. Ein gröfserer Zusatz von Schwefel bewirkt Zersetzung und Bildung von Schwefelkalium, in welchem Fall die Lösung nicht farblos, sondern gelblich wird.

Phosphor, mit einer Lösung von Cyankalium gekocht, löst sich nicht auf und giebt unter diesen Umständen also keine Veranlassung zur Bildung von Phosphorcyan. Dagegen löst sich Selen sehr leicht und schon in der Kälte in einer Lösung von Cyankalium in Wasser auf.

Digitized by Google

Ueber das Decoctum Zittmanni fortius;

von *Demselben.*

Diese, schon eine lange Reihe von Jahren gegen syphilitische Krankheiten berühmte Arznei wird auch jetzt noch sehr häufig in Gebrauch gezogen.

Bekanntlich ist dieses Mittel schon mehrfach der Gegenstand chemischer Prüfungen gewesen. Bald ist darin Quecksilber gefunden, bald nicht. Bei der Unlöslichkeit der dazu angewandten Quecksilberpräparate (Calomel und Zinnober) scheint das letztere Resultat für wahrscheinlicher gehalten worden zu seyn, so dafs deren Zusatz für ungereimt gehalten und auch wohl bei der Bereitung weggelassen worden ist.

Von den Mitgliedern des Göttingischen Vereins für Natur und Heilkunde vor Kurzem aufgefordert, durch Versuche zu entscheiden, ob darin wirklich Quecksilber aufgelöst vorkomme oder nicht, habe ich die folgenden Versuche darüber angestellt.

Zur Bereitung dieses Mittels gibt es mehrere Vorschriften. Ich habe es zur Prüfung auf Quecksilber nach der neuesten Preufsischen Pharmacopoe bereitet, nach welcher es heut zu Tage wohl allgemein angefertigt wird. Die Bereitung ist zu bekannt, als dafs es nöthig wäre, sie hier zu detailliren. Das Kochen geschah in einem Glaskolben. Bei der Filtration durch dreidoppeltes, dichtes Filtrirpapier bekam ich es vollkommen rein, so dafs darin keine mechanisch aufgeschwemmte Quecksilberverbindung angenommen werden konnte. 4 Pfund davon vermischte ich mit einer angemessenen Menge Salpetersäure und kochte sie damit bis auf etwa 2 Unzen ein; mit diesen setzte ich das Kochen unter öfterem Zusatz von Salpetersäure fort, bis diese Säure keine Einwirkung mehr zeigte und die organischen Stoffe dadurch möglichst zerstört waren. Nach

Digitized by Google

möglichster Wegdunstung suchte ich nun durch öfteren Zusatz von Salzsäure und Erhitzen alle vorhandene Salpetersäure zu zerstören und wegzuschaffen. Darauf verdünnte ich die Masse mit Wasser, filtrirte und sättigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Hierbei bekam ich einen geringen bräunlich gelben Niederschlag. Auf diesen gesammelten und ausgewaschenen Niederschlag schien kochende Salpetersäure wenig einzuwirken, aber er wurde sogleich aufgelöst, als ich ein wenig Salzsäure hinzufügte, unter Abscheidung von ein wenig Schwefel. In der erhaltenen Lösung wurde durch Kochen und öfteren Zusatz von Salzsäure alle Salpetersäure zerstört und weggeschafft. Die so erhaltene Flüssigkeit war vollkommen klar und farblos; sie gab nach dem Verdunsten bis auf einen kleinen Rückstand und Versetzen mit Zinnchlorür sogleich eine schwarzgraue Trübung, die sich beim Erwärmen und Versetzen mit etwas Alkohol zu metallischen Quecksilberkügelchen vereinigte, welche so deutlich zu erkennen waren, dafs über die Gegenwart von wirklich aufgelöstem Quecksilber in diesem Decoct kein Zweifel mehr übrig bleibt.

Aber die Menge von diesem darin wirklich aufgelösten Quecksilber ist nur sehr gering, so dafs es mir nicht möglich war, sie bei der angewandten Menge dieses Decocts quantitativ zu bestimmen. Ich schätze sie auf $\frac{1}{2}$ Milligramm für 4 Pfund des Decocts. — Die bei der Anwendung dieses Decocts zur Wirkung kommende Menge von Quecksilberverbindungen ist ohnstreitig viel gröfser anzunehmen, nicht im aufgelösten Zustande darin vorkommend, sondern nur aufgeschlemmt, da dieses Decoct nach den Vorschriften nicht filtrirt, sondern nur colirt werden soll; indem von dem Calomel und dem Zinnober aus dem Säckchen, worin sie in dem Decoct während dem Kochen hängen sollen, viel ausgespült wird, und darauf mit durch das Colirtuch geht.

Der Gehalt von wirklich aufgelöstem Quecksilber würde

Digitized by Google

vielleicht gröfser werden, wenn der Calomel und Zinnober mit dem Alaunzucker nicht in einem Säckchen in dem Decoct aufgehangen, sondern geradezu in dasselbe geschüttet würden. Das dadurch veranlafste stofsende Kochen, welches vielleicht durch das Säckchen vermieden werden soll, ist von keiner Bedeutung.

Die Frage, in welcher Form das Quecksilber in diesem Decoct aufgelöst vorkomme, dürfte sich, zumal bei seiner geringen Menge, nicht mit Sicherheit entscheiden lassen; der Zinnober ist gewifs nicht als Ursache davon zu betrachten und scheint er ein ganz überflüssiger Zusatz zu seyn, da er in Wasser völlig unauflöslich ist und unter den, bei der Bereitung dieses Decocts vorkommenden Umständen keine Zersetzung erleidet. Aber man kann sich vorstellen, dafs dabei der Calomel katalytisch in metallisches Quecksilber und Sublimat zersetzt werde, eine Zersetzung, die er bekanntlich durch viele Körper erleidet. In diesem Fall kann das Quecksilber theils metallisch als Gas, theils als Sublimat von dem Decoct aufgenommen worden seyn, und halte ich diefs für wahrscheinlicher, als Catel's Meinung, dafs das Quecksilber dabei oxydirt worden sey und durch Schwefelsäure, von dem zugesetzten Alaun herkommend, in saures schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt sich aufgelöst habe.

Da ich jetzt aufser allem Zweifel gesetzt zu haben glaube, dafs in dem Zittmann'schen Decoct Quecksilber wirklich aufgelöst enthalten ist, so kann ich nur Catel's Vorschlag wiederholen, die Bereitung dieses Mittels in keinem metallenen Gefäfs, z. B. von Zinn, Kupfer, Messing, Eisen u. s. w. vorzunehmen, sondern in Gefäfsen von Glas, Porcellan oder anderem Steingut, indem jene metallenen Gefäfse, die, wie mir bekannt geworden, häufig dazu angewandt werden, gewifs jeden Gehalt von Quecksilber daraus auf sich niederschlagen würden.

Digitized by Google

Vermischte chemische Notizen;

von *J. Preufs.*

1. Ueber die Reaction des Jodes auf Kaliumeisencyanür.

Die erhitzte Lösung des Cyaneisenkaliums nimmt bis zu einem gewissen Momente Jod auf, wobei sie olivenfarben wird, übrigens aber keine Fällung oder Trübung erleidet. Die Menge des Jodes, welches die heifse Flüssigkeit aufzulösen vermag, ist sehr bedeutend; sie wird dabei völlig schwarzbraun, und stöfst dann selbst völlig erkaltet, einen die Augen heftig reizenden Geruch aus, wobei sie ein braunrothes salzartiges Magma absetzt. Hat man aber diese Jodsupersaturation vermieden und nur so lange Jod eingetragen, bis die Lösung, wie angegeben, olivengrau geworden ist, so setzt sie, wenn sie hinreichend concentrirt war, nach dem Erkalten ein Salz, in Form eines krystallinischen Pulvers zu Boden. Die obenstehende bräunliche Flüssigkeit wird abgegossen und das erhaltene Product auf vielfach gelegtem Fliefspapier mit Ausschlufs von Wärme, und wo möglich auch von Luft getrocknet. Man erhält sodann schichtenartig zusammen verwebte Massen, von schön goldgelber Farbe und seidenartigem Glanze. Wird das Salz, welches ohne Wasser nicht bestehen kann, erwärmt, so wird es braun und entwickelt Joddämpfe, wodurch es wieder in Kaliumeisencyanür übergeht.

In der Glühhitze erhält man ganz dieselben Producte wie bei Kaliumeisencyanür. Aus obigen Versuchen sieht man, dafs sich Jod mit Cyaneisenkalium chemisch verbinden kann, allein es unterscheidet sich dabei sehr vom Verhalten des Chlors gegen die Lösung des eisenblausauren Kali's. Denn während in letzterem Falle $\frac{1}{4}$ des Kaliums abgeschieden und Chlorkalium erzeugt wird, worauf sich die Bildung des Gmelin'schen Salzes gründet, bildet Jod unter ähnlichen Umständen nicht

Digitized by Google

Jodkalium, und krystallisirtes Eisenkaliumcyanid, sondern beide Salze krystallisiren als eines. Folgende Formel wird den Prozefs bezeichnen: $4\,K\,Cy_2 + 2\,Fe\,Cy_2 + J_2 = (KJ_2 + 3\,KCy_2 + Fe_2\,Cy_6)$ welch letztere summarische Verbindung die Constitution unsres Salzes bezeichnet. Die Lösung dieses Trippelsalzes, des Jodkaliumcyanid-Eisencyanürs, bildet mit Quecksilberoxydsalzen doppelt Jodquecksilber, nach dem Berlinerblau. Die Reaction auf Eisenoxydul- und Oxydsalze ist wie die des Cyaneisenkaliums.

2. Kaliumeisencyanür und Quecksilberoxyd.

Trägt man Quecksilberoxyd in eine siedende Lösung des Kaliumeisencyanürs ein, so löst es sich unter gleichzeitiger Abscheidung von Eisenoxyd und zwar in ziemlich bedeutender Menge. Nach dem Erkalten des Filtrates setzt sich eine Menge eines krystallinischen Salzes ab, dessen Kryställchen stark glänzend, von rhombischer Gestalt und mattgelber Farbe sind. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und diese Lösung wird durch Schwefelalkalien und Schwefelwasserstoff reichlich schwarz gefällt. Jodkalium schlägt daraus das Doppelsalz $2\,K\,Cy_2 + HgJ_2$ nieder. Eisenoxydulsalze bewirken eine hellblaue, Eisenoxydsalze eine tiefblaue Fällung. HgO, N_2O_5 erzeugt einen Niederschlag in weifsen durchsichtigen Flocken, $HgCl_2$ einen milchweifsen, der aber bald gelblich wird. Zinnchlorür entwickelt aus der Lösung jenes Salzes einen heftigen Geruch nach Cyanwasserstoff, kann aber nicht zur Bestimmung des Hg gehaltes dienen, da sich die Flüssigkeit dadurch breiartig verdickt. Beim Glühen entwickelt das Salz unter den gewöhnlichen Zersetzungsproducten des Kaliumeisencyanürs auch Quecksilberdämpfe. Befreit man das Salz durch Schwefelwasserstoff von seinem Quecksilbergehalte, und verdampft das Filtrat zur Krystallisation, so erhält man tafelförmige Krystalle von etwas gelblicher Farbe. Es scheint, dafs diese viel Schwefel aus

Digitized by Google

dem Schwefelwasserstoff aufgenommen haben, denn sie entwickeln mit verdünnten Säuren denselben unter Aufbrausen.

Beim angeführten Verhalten des Jodes gegen Kaliumeisencyanür sieht man, dafs letzteres, obwohl schon selbst ein sehr zusammengesetzter Körper, dennoch einen Salzzeuger in sich aufnehmen kann. Der letztere Versuch aber beweist, dafs umgekehrt auch noch ein Metall, dessen Verbindung mit Cyan in Wasser löslich ist, das Quecksilber, statt des Jodes beizutreten fähig ist.

Eine Controle über die Bildung des letzteren Trippelsalzes läfst sich leicht dadurch anstellen, dafs man in siedende Cyaneisenkaliumauflösung HgJ_2 einträgt. Dieses verschwindet bald, während dem die Flüssigkeit sich hellgrün trübt. Das Filtrat ist gelblich und setzt beim Erkalten herrliche langstrahlige Krystallgruppen ab. Man erhält darunter Krystalle von der Gröfse eines Zolles und 3 — 4‴ Breite; allein sie sind dabei so dünne, dafs sie nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit zu einem krystallinischen Gewebe zusammenfallen. Dieses Salz ist Jodkaliumquecksilbercyanid. Bei fernerem Verdampfen trübt sich die Flüssigkeit wieder unter Abscheidung eines hellgrünen Niederschlages, der sehr wahrscheinlich ein basisches Eisencyanür, ist. 15 Gr. davon gaben nach dem Verbrennen 8,33 Gr. etwas Cyankaliumhaltiges Eisenoxydul-oxyd.

3. Die Reaction des Jodes auf salpetersaures Silberoxyd.

Wird trocknes Jod mit geschmolzenem salpetersaurem Silber zusammengerieben, so entwickeln sich dichte weifse Dämpfe von einem erstickenden Geruche und diese treten noch stärker hervor, wenn man einen Ueberschufs von Jod vermeidet, und dabei etwas erwärmt. Uebergiefst man die rückständige Masse mit destillirtem Wasser, so erhält man einen flockigen Niederschlag, dessen Farbe der des gefällten

Digitized by Google

Schwefels sehr ähnlich ist. Setzt man dabei mehr Jod zu, als aufgenommen werden kann, und erhitzt bis das Liquidum eine gelbliche Farbe angenommen, so erhält man eine Flüssigkeit von stark sauerer Reaction, und eckelhaft herbsaurem, an das Jod erinnernden Geschmack. Eingetrocknet stellt sie eine nicht krystallinische, weifse, sehr hygroscopische, defshalb äufserst leicht zerfliefsbare Masse dar, die keine Spuren von Silberoxyd enthält. Der Niederschlag selbst wurde so lange erhitzt, bis alles überschüssige Jod verdampft war. Er war von der blafsgelben, dem Jodsilber eigenen Farbe, unlöslich in Ammoniak; und wurde durch die Analyse als reines Silberjodid bestimmt. Das elementare Jod zersetzt also das salpetersaure Silberoxyd in der Art, dafs sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben, der Sauerstoff des Oxydes aber mit einem Aequivalente Jod, Jodsäure, vielleicht Ueberjodsäure bildet; das reduzirte Silber tritt nun mit dem übrigen Jod als AgJ zusammen. Nach Magnus zerlegt sich bekanntlich überjodsaures Silberoxyd in Ueberjodsäure und eine basische Verbindung; bei Ueberschufs von Jod, wie in dem vorliegenden Fall, offenbar in Silberjodid und Ueberjodsäure.

4. Quecksilberoxydnitrat-Jodquecksilber.

Auffallend ist die Eigenschaft gewisser, vielleicht sehr vieler, salpetersaurer Salze, sich gegen Haloidsalze als Säuren zu verhalten. So kennt man eine Verbindung des salpeters. Natrons oder auch des salpeters. Kalis, mit Jodkalium, und eine von Wöhler entdeckte ähnliche des salpeters. Silbers mit Cyansilber. Ich glaube sicher zu seyn, dafs diese Klasse von Salzen eine sehr zahlreiche ist, und will nur hier ein von mir beobachtetes, in seinen äufseren Eigenschaften sehr characteristisches Salz näher erwähnen, es ist die Verbindung des salpeters. Quecksilberoxydes mit Quecksilberjodid. Man nimmt zur Darstellung dieses Salzes eine Quecksilberlösung von 1,35,

Digitized by Google

der man so viel freie Säure zugesetzt hat, dafs sie beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr gefällt wird. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und setzt Jod bis zum Ueberschusse zu. Beim Erkalten erstarrt fast das ganze Volumen der Flüssigkeit zu prächtigen, ansehnlichen Krystallgruppen, die einen sehr reinen Silberglanz besitzen. Die Krystalle selbst bilden zugespitzte Nadeln und Blättchen, welche biegsam, überhaupt dem doppelschwefels. Chinin nicht unähnlich sind. Man kann das Salz auch kürzer dadurch bereiten, dafs man Quecksilberjodid in erhitzte Quecksilberoxydnitratlösung einträgt, von der es in sehr grofser Menge aufgenommen wird. Man erhält nach dem Erkalten ebenfalls das angeführte Doppelsalz, welches, nachdem die Mutterlauge entfernt, auf Fliefspapier getrocknet wird. Durch Wasser wird das Salz sogleich zersetzt, und zwar so vollkommen, dafs alles Jodid ausgeschieden, das salpetersaure Oxyd aber in Lösung erhalten wird. Die quantitative Bestimmung des Salzes ist defshalb einfach, nur mufs man das zur Trennung bestimmte Wasser vorher etwas salpetersauer machen. Kaustische Laugen, sowie Aetzammoniak wirken zersetzend, so dafs $(2\,KJ_2 + HgJ_2)$ und HgO gebildet werden. In einer Glasröhre erhitzt schmilzt das Salz, stöfst dicke rothe Dämpfe von Salpetersäure aus, gibt sublimirtes HgJ_2, und als Rückstand HgO. Will man Quecksilberjodid von einer ausgezeichneten Krystallisation haben, so möchte ich eine vortheilhafte Darstellungsmethode vorschlagen. Die völlig oxydirte Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure, wird auf ein spec. Gew. von 1,165 gebracht, erhitzt, und in die kochende Flüssigkeit etwas mehr als sich lösen kann, Jod eingetragen. Das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt, dann läfst man die heifse, wasserhelle Flüssigkeit erkalten. Bei abnehmender Temperatur schiefst das Jodid allmählig in breiten Blättern von einer prachtvollen hellfeurigen Farbe an, so dafs zuletzt das ganze Volum der Flüssigkeit

Digitized by Google

krystallinisch erstarrt. Man übergiefst es mit salpeters. Wasser, digerirt eine kurze Zeit, wäscht ab, und trocknet.

30 Gr. Quecksilberoxydnitrat-Jodquecksilber gaben bei der Analyse 19,2 HgJ_2 und aus der salpeters. Flüssigkeit durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff 9,10 HgS. Hieraus berechnet würde die Formel für das Salz $2\,HgJ_2 + 2\,HgO, N_2O_5 + 2\,H_2O$ seyn, und es gehörte also in die Kategorie der basischen.

Noch in Bezug auf mehrere andere Jod-Verbindungen habe ich das Verhalten des salpeters. Quecksilberoxydes geprüft. Da diese Doppelverbindungen alle durch Wasser zersetzt werden, so gelingen die Versuche nur bei Anwendungen einer ziemlich conc. Lösung des Nitrates, z. B. vom Gewichte von 1,35. Silberjodid löst sich reichlich in heifser Quecksilberoxydnitratlösung. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallmagma, gerade wie salzsaures Morphin, in pilzähnlichen concentrischen sehr feinen Nadeln. Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde ebenfalls ausgemittelt durch Fällen mit Wasser, und Bestimmen des Quecksilbers mit Zinnchlorür. Die Formel ist $2\,AgJ_2 + 2\,HgO, N_2O_5 + H_2O$.

Jodkalium löst sich ebenfalls in siedender salpetersaurer Quecksilberoxydlösung zu einer wasserhellen Flüssigkeit, und es schiefst nach dem Erkalten in feinen plattgedrückten, und abgestumpften farblosen Nadeln ein durch Wasser sehr leicht zersetzbares Salz, $2\,KJ_2 + 2\,HgO, N_2O_5$, an, das beim Erhizzen aufser Quecksilberjodid, die Zersetzungsproducte des Salpeters gibt. Umgekehrt aber, nimmt eine Salpeterlösung beim Kochen durchaus nichts von Quecksilberjodid auf. — Auch gelbes Jodblei geht mit dem salpeters. Quecksilberoxyd eine Verbindung ein, die jedoch nicht krystallisirbar ist, sondern beim Verdunsten ein weifses Pulver gibt, welches durch Wasser nicht zersetzt, sondern gröfstentheils von ihm aufgenommen wird.

Digitized by Google

Sehr wahrscheinlich ist es, dafs zu den Haloid-Sauerstoffsalzen des Jodes, die übrigen Halogenia, Analoga abgeben, wofür schon die Wöhler'sche Combination des Cyansilbersalpeters spricht. Merkwürdig ist, dafs nicht blos Salze eines und desselben Metalles sich unter einander verbinden, sondern dafs auch, wie ich gezeigt habe, heterogene Salze, z. B. das salpetersaure Quecksilberoxyd mit Jodsilber, mit einander characteristische Verbindungen eingehen. Diese Eigenschaft kommt auch dem salpetersauren Silberoxyde zu, denn es nimmt zu einer krystallisirbaren Verbindung Jodsilber auf.

Diese eigne Klasse von Salzen scheint also eine sehr ausgezeichnete und interessante zu seyn, die gewifs Aufmerksamkeit verdient, und ich habe mir defshalb vorgenommen. bei mehr Muse diese Gegenstände weiter zu verfolgen.

5. Ueber die Zersetzbarkeit des Eisenjodürs.

Bekanntlich hat es grofse Schwierigkeiten, das Jodür des Eisens so darzustellen, dafs es in seinen physischen Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Chlorür hätte, und man sollte die Darstellungsart des trocknen Jodürs schon defswegen für wenig schwer halten, da die Lösungen beider genannten Salze sich so sehr ähnlich sind. Wird die Lösung des Eisenjodürs, gleichviel ob in blanken eisernen oder porzellanenen Gefäfsen, bis zu einem gewissen Grad verdampft, so schwärzt sie sich, unter Ausstofsung stechender Joddämpfe. Verdampft man bei gelinder Wärme, unter bisweiligem Zusatz von etwas Jod, so lange bis ein Probetropfen erstarrt, so erhält man nach dem Erkalten eine grauschwarze Masse von strahlig krystallinischem Gefüge, die zerrieben ein blaugraues Pulver darstellt. Ein so bereitetes Salz war es, an dem ich 4 Monate nach seiner Bereitung eine eigenthümliche Zersetzung wahrnahm. Das Salz löste sich in dem Zustande, in dem es in ein gut verschliefsbares Glas gegeben wurde, sehr leicht in Wasser, ohne

Digitized by Google

alles freie Ausscheiden von Jod oder Eisenoxyd.*) Das Aufbewahrungsfläschchen enthielt etwa $1\frac{1}{2}$ Unzen, und stand mehrere Monate unberührt an einem Orte, dessen Temperatur eher niederer als höher wie die gewöhnliche war.

Ich staunte daher, als ich bemerkte, dafs nach dieser Zeit der Inhalt des Glases eine intensiv schwarze Farbe angenommen hatte, und dafs dessen Oberfläche mit sehr ansehnlichen breiten Krystallblättern von Jod reichlich bedeckt war; auch der ganze Inhalt der Flasche war mit kleinen Jodkryställchen durchwebt. Darauf gegossenes Wasser färbte sich schwarzbraun, dunstete stark Jod aus, und liefs auf Zusatz von Aetzlauge etwas Eisenoxyd in Flocken fallen. Aehnlich wirkte Alkohol und Aetherweingeist; nur dafs in den Lösungen dieser mehr Eisengehalt wie in der wässrigen zu seyn schien. Zusatz von Aetzlauge schlug aus den geistigen Flüssigkeiten, indem diese gleichzeitig entfärbt wurden, Eisenoxyd nieder; kurze Zeit darauf aber bildeten sich eine Menge breiter, gelber, starkglänzender Krystalltäfelchen, deren nähere Natur ich jedoch noch nicht untersucht habe; den penetranten Geruch des Jodoforms besitzt das Salz durchaus nicht.

Bei gelindem Erhitzen des in Rede stehenden Eisenjodürs, entwich alles Jod, der Rückstand war reines Eisenoxyd ohne alle Spuren von Oxydul. Die vor sich gegangene Zersetzung des Salzes rührte jedenfalls von dem noch vorhandenen Wassergehalte her, der aber geringer war, als es die Constitution erfordert hätte. Der Wasserstoff bildete etwas Jodwasserstoffsäure, die sich beim Lösen in Wasser mit vielem Jod verbindet, dabei etwas Eisenoxyd mit aufnimmt. Sämmtliches Eisen wurde dagegen vollkommen oxydirt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs zugleich etwas basisch jodsaures Eisenoxyd gebildet wurde.

*) Auch fällten Alkalien blos weifses Oxydulhydrat.

Digitized by Google

Vorläufige Notiz über die Purpursäure und ihre Salze;

von *J. Fritzsche.*

Die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte der Harnsäure durch Salpetersäure, welche von Prout angestellt wurden, haben uns mit einem Körper bekannt gemacht, welcher der schönen Purpurfarbe seiner Auflösung wegen von seinem Entdecker mit dem Namen purpursaures Ammoniak belegt wurde. Dieser Name ist ihm jedoch in der neuesten Zeit durch die Herren Liebig und Wöhler streitig gemacht worden, welche diese schöne Verbindung als einen complicirten Amid-artigen Körper betrachten, und Murexid nennen. Schon Prout aber hat gezeigt, dafs man durch doppelte Wahlverwandtschaft aus seinem purpursauren Ammoniak andere purpursaure Salze darstellen kann; diese Untersuchungen jedoch scheinen den Herren Liebig und Wöhler unbekannt gewesen zu seyn, denn sie erwähnen nur an einer Stelle ihrer an schönen Resultaten so reichen Abhandlung einer, auf grofsen Umwegen zu erhaltenden, dem Murexid ähnlichen, aber kalihaltigen Verbindung. Das Studium der auf höchst einfache Weise aus dem purpursauren Ammoniak darzustellenden purpursauren Salze hat mich nun zu der Ueberzeugung geführt, dafs Prout's purpursaures Ammoniak wirklich als ein einfaches Salz betrachtet werden mufs, und dafs der Name Murexid durchaus zu verwerfen ist. Bei der Analyse dieses Körpers hat sich ergeben, dafs die Herren Liebig und Wöhler einen bedeutenden Fehler in der Stickstoffbestimmung (gegen 3 pCt. zuviel) erhalten haben, und die Untersuchung des purpursauren Silberoxyds hat mich auf die richtige Formel für das Ammoniaksalz geführt. Das bei + 100° getrocknete purpursaure Ammoniak besteht aus

Digitized by Google

$C_{16} N_{12} H_{16} O_{11}$, und das bei $+ 130^0$ getrocknete Silbersalz gibt $AgO + C_{16} N_{10} H_{10} O_{11}$. Nimmt man das Silbersalz als wasserfrei an, so wäre die Formel für das Ammoniaksalz $N_2 H_6 + C_{16} N_{10} H_{10} O_{11}$; da es jedoch wahrscheinlich ist, dafs das Ammoniaksalz Ammoniumoxyd enthält, so müfste es als $N_2 H_8 O + C_{16} N_{10} H_8 O_{10}$ betrachtet werden, und die Formel für die Purpursäure wäre also entweder $C_{16} N_{10} H_8 O_{10}$, oder $C_{16} N_{10} H_{10} O_{11}$.

Hoffentlich wird ein fortgesetztes Studium der purpursauren Salze, mit welchem ich beschäftigt bin, die Frage entscheiden, ob das eine Atom Wasser zu den Bestandtheilen der Säure gehört, oder ob das Silbersalz als wasserhaltig betrachtet werden mufs.

Die Purpursäure selbst existirt, eben so wie die unterschweflige Säure, nur in ihrer Verbindung mit Basen, und sie ist wohl zu unterscheiden von dem durch Säuren aus ihren Salzen gefällten Körper, welchem ursprünglich der Name Purpursäure beigelegt wurde, und welchen die Herren Liebig und Wöhler Murexan nennen. Der Name Purpursäure ist jedoch so characteristisch, dafs man besser thut, ihn für die in den Salzen enthaltene Säure beizubehalten, als die Nomenclatur durch einen neuen Namen noch mehr zu compliciren.

Bemerkung der Redaction zu vorstehender Notiz.

Wir sind noch fortwährend mit dem Studium der Metamorphosen der Harnsäure und ihrer Producte beschäftigt. Der Verf. der obigen Notiz, ohne Rücksicht auf die Convenienz, die in solchen Fällen beobachtet zu werden pflegt, hat es für gut befunden, denselben Gegenstand zu bearbeiten und durch Publikation einzelner Thatsachen uns vorauszueilen, ohne damit die Lösung der wissenschaftlichen Frage über die Entstehung, Bildung und Zersetzungsweise eines der von ihm

Digitized by Google

analysirten Körper zu verbinden. Auf eine Discussion über Namen uns einzulassen, *Murexid* oder *purpursaures Ammoniak*, halten wir für eine sehr unfruchtbare und müfsige Beschäftigung. Die Wahrheit zu finden, ist das Ziel, das wir im Auge haben. Für die Wissenschaft ist es gleichgültig, wer sie findet. Im Interesse derselben wünschen wir aber, dafs der Verf., in seinem Bemühen, vor uns an das Ziel zu gelangen, sich mehr Zeit nehmen möge. Wir, von unserer Seite, werden uns auf keinen Fall durch seine Publikationen bestimmen lassen, unsere Untersuchungen zu übereilen, und durch unrichtige Thatsachen und unreife Ideen diese so complicirten Verhältnisse noch verwirrter zu machen. Was insbesondere die obigen Angaben betrifft, so enthalten wir uns hier alles Urtheils darüber, und wollen nur bemerken, dafs wir in unseren ferneren Untersuchungen über das Murexid noch nicht weit genug vorgeschritten sind, um sowohl die Frage über die Entstehung desselben, die der Verf. der obigen Notiz mit seiner Formel nicht in Einklang zu bringen versucht hat, als auch die Frage über seine Zersetzungsweise durch Salze mit Sicherheit lösen zu können, wiewohl uns diese Untersuchungen zu einer Methode geführt haben, nach welcher man diesen Körper in gröfster Menge und vollkommner Reinheit darstellen kann. L. u. W.

Ueber die Producte der langsamen Einwirkung von Kalk auf Zucker;

von *H. Braconnot.*

Die directe Verbindung des Kalks mit Zucker wurde zuerst von Cruichshank beobachtet. Daniell fand hierauf, dafs man durch halbstündiges Kochen von 1000 Th. Zucker, 600 Th. ätzendem Kalk und 1500 Th. Wasser eine Flüssigkeit

Digitized by Google

erhält, welche 16,5 pCt. Kalk und 33,2 pCt. Zucker enthält, und diese Auflösung nach einem Jahre nur aus kohlensaurem Kalk und einem Schleime besteht.

In einer vier Jahre stehen gebliebenen, kleinen Quantität einer solchen Auflösung von Kalksacharat, die in einer mit einem Kork verschlossenen Flasche sich befand, beobachtete ich, dafs die Flüssigkeit einige Zeit ihre Durchsichtigkeit behielt, sich aber endlich trübte und eine weifse, ziemlich consistente Substanz fallen liefs, die sich an den Wänden der Flasche anlegte, ohne aber stark daran zu adhäriren, so dafs sie mittelst eines Glasstabs an einem Stücke herausgenommen werden konnte.

Nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen war diese Substanz pulverig, von erdigem Ansehen. Kochendes Wasser schien keine Einwirkung darauf zu haben, Salpetersäure löste sie aber unter Aufbrausen auf, da sie kohlensauren Kalk enthielt. In Wasser vertheilt, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt war, und erwärmt bildete sich eine schwach gefärbte Flüssigkeit und ein Niederschlag, der sich in Essigsäure unter Aufbrausen theilweise auflöste. Der unlösliche Antheil wurde mit wässrigem kohlensaurem Natron gekocht, wo eine fast farblose Flüssigkeit entstand.

Diese Flüssigkeit gab, nach dem Uebersättigen mit Essigsäure, mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen, weifsen Niederschlag, der, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine krystallinische, aus langen, vierseitigen, schön glänzenden farblosen Prismen bestehende Masse lieferte, die alle Eigenschaften der Kleesäure besafs.

Die erwähnte schwach gefärbte Flüssigkeit wurde nach der Abscheidung des kohlensauren und kleesauren Kalks, zur Trockne verdampft, um das überschüssige kohlensaure Ammoniak zu verjagen. Der Rückstand gab, in Wasser wieder aufgelöst, mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag,

Digitized by Google

der abfiltrirt, gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine sehr stark saure, nicht krystallisirbare Flüssigkeit lieferte. Diese Säure trübte salpetersaures Silberoxyd kaum. Mit essigsaurem Bleioxyd bildet sie einen käsigen, in verdünnten Säuren löslichen Niederschlag. Giefst man in die Auflösung der Säure Kalkwasser in Ueberschufs, so bildet sich ein weifser Niederschlag, der in mehr Säure wieder völlig verschwindet. Mit überschüssigem kohlensaurem Kalk erwärmt, löste sich dieser darin unter Aufbrausen auf, und es entstand ein säuerliches Salz, das beim Verdampfen zuerst krystallinische Häutchen und endlich einen firnifsartigen, gummiähnlichen Rückstand bildet. Dieses säuerliche Kalksalz wurde übrigens durch Alkohol, kleesaures Ammoniak und durch Schwefelsäure gefällt. Hiernach scheint die Identität dieser Säure mit Aepfelsäure hinreichend dargethan, obschon ich sie der geringen Menge wegen, nicht in völlig reinem Zustande erhalten konnte.

Die von dem äpfelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit, hinterliefs, nach der Entfernung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, beim Verdampfen einen zerfliefslichen, in Alkohol völlig auflöslichen geringen Rückstand, von zuckerartigem Geschmack; ich betrachte diese Materie als unkrystallisirbaren Zucker, als eine Art Melasse.

Da Daniell als ein Zersetzungsproduct des Zuckers durch Kalk, Gummi oder Schleim angegeben hat, so glaubte ich dieses in der, von dem weifsen, krustenformigen Absatz abgegossenen Flüssigkeit suchen zu müssen; sie lieferte beim Verdampfen einen farblosen, zuckerigen Rückstand, von Honigconsistenz. Er löste sich theilweise in Alkohol und die alkoholische Flüssigkeit, die überschüssigen Kalk enthielt, lieferte krystallisirten Zucker. Der in Alkohol unlösliche Antheil, wovon durch Kohlensäure der Kalk abgeschieden wurde, lieferte, nach dem Verdampfen der Flüssigkeit und Behandeln

Digitized by Google

mit Alkohol, der noch ein wenig Zucker aufnahm, eine Materie, die zwar das Ansehen von Gummi, aber nicht dessen Eigenschaften besafs, denn sie hinterliefs, nach dem Verbrennen, eine bedeutende Menge von kohlensaurem Kalk. Sie bestand also gröfstentheils aus einem löslichen Kalksalz, das durch einen Ueberschufs von Kalkwasser nicht gefällt wurde; es konnte kein äpfelsaurer Kalk seyn. Verdünnte Schwefelsäure erzeugte in einer wässrigen Auflösung dieser gummiähnlichen Materie einen ziemlich reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Kalk; beim Erwärmen der Flüssigkeit entwickelten sich Dämpfe von Essigsäure.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs bei der langsamen Einwirkung des Kalks auf Zucker, letzterer sich grossentheils in Kohlensäure, Kleesäure, Aepfelsäure und Essigsäure zersetzt.

(Annal. de chim. et de phys. Bd. LXVIII. S. 337.)

Zweite Abtheilung.

Vermischte Mittheilungen aus dem Gebiete der Physik, Chemie und praktischen Pharmacie.

Osmium-Iridium in verarbeitetem Gold.

Bei der Verarbeitung einer grofsen Goldmedaille zu anderen Gegenständen bemerkte ein Goldarbeiter an vielen Stellen der letzteren stahlgraue Punkte, welche die Feile stumpf machten und in solcher Menge vorhanden waren, dafs die aus diesem Golde verfertigten Gegenstände ganz unbrauchbar wurden. Bei dem Umgiefsen dieses Goldes zeigten sich nachher diese stahlgrauen Körner an der unteren Seite der kleinen

Digitized by Google

Barre angesammelt, so dafs sie sich augenscheinlich als specifisch schwerer in dem flüssigen (14 karätigen) Golde, ohne sich mit ihm zu vereinigen, ausgeschieden und zu unterst gesenkt hatten. Dieses ganze Verhalten machte es wahrscheinlich, dafs diese Körner Osmium-Iridium seyen, und durch die Analyse fand ich diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Bei der Auflösung dieses Goldes in Königswasser blieben diese stahlgrauen Metallkörner ganz unangegriffen zurück, gemengt mit Chlorsilber, welches durch Ammoniak entfernt wurde. Die Körner wurden hierauf mit Kochsalz gemengt und die Masse in einem Strom von Chlorgas einige Zeit lang bis fast zum Schmelzen erhitzt. Bei der nachherigen Behandlung derselben mit Wasser wurde eine tief rothgelbe Lösung von Natrium-Iridium- und Osmium-Chlorid erhalten, die stark nach Osmiumsäure roch und aus der durch Kochen mit kohlensaurem Natron schwarzes Iridium-Sesquioxydul erhalten wurde. — Es wäre interessant zu wissen, ob diese Beimengung eine absichtliche oder nur eine zufällige ist; jedenfalls scheint sie mir, bei dem jetzigen häufigeren Vorkommen des Osmium-Iridiums, für den Goldhandel und die Verarbeitung des Goldes die Aufmerksamkeit zu verdienen. W.

Neue Mittel, die Incrustationen der Dampfkessel zu verhindern.

Die Herren Neron und Kurtz in Brüssel haben ein Verfahren angekündigt, welches auf das Allerbestimmteste die Incrustationen der Siedekessel verhindern soll. Sie haben es vorgezogen, kein Patent auf ihre Erfindung zu nehmen, sondern dieselbe an die Besitzer der Kessel selbst, gegen eine jährliche Abgabe (einstweilen auf 4 Jahre) zu verkaufen. Al-

Digitized by Google

lein bei so vielen Mitwissern ist es schwierig ein Geheimnifs zu behaupten, und in der That wäre es auch schade, wenn eine so nützliche Sache, nachdem sie den Erfindern bereits einen schönen Vortheil abgeworfen hat, nicht bald ein Gemeingut aller würde.

Auch dem Herrn Böhm ist es mit seiner Erfindung im Bereiche der Eisenhüttenkunde ebenso ergangen. Beim gegenwärtigen Falle ist es unmöglich gewesen, das Geheimnifs vor den Arbeitern und den Kesselheizern zu bewahren.

In dem von den Herren Neron und Kurtz emanirten Memoire heifst es, dafs das Verfahren des Hrn. Chaix*) mit seiner nicht näher bezeichneten Thonerde, bis jetzt noch ein Räthsel für alle industrielle Anwendung sey, und vielleicht sehr theuer zu stehen komme, bei dem von ihm angesetzten Preise von 50 Centimen oder 4 Sgr. pr. Pfd. Dieser Ansatz ist freilich sehr übertrieben, indem von der schmantigsten Pfeifenerde fast ein halber Centner für diesen Preis zu haben ist. Der französische Marineminister Rosamel hat sich auch ungünstig über die Resultate des Chaix'schen Verfahrens geäufsert.

Nachdem die Erfinder in ihrem Memoire zuerst über die Natur der Incrustationen sprechen, und davon eine im Allgemeinen genügende Erklärung geben, gehen sie auf den Gegenstand über, welcher zunächst unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt.

Um diese Tendenz der Körper, sich mit einander zu vereinigen, zu zerstören, heifst es darin, gibt es ein sehr einfaches und öconomisches Mittel.

Es besteht darin, einen Behälter zu bauen, und im Verhältnifs seines Raumes einige Körbe Kräuter hinein zu werfen, unter denen man vorzugsweise solche wählt, welche Farbestoffe enthalten, auch kann man sich der Abkochung eines

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIV. S. 89.

Digitized by Google

jeden Farbeholzes bedienen. Die braune Brühe, welche beim Auslaugen des Nutzholzes mit Dampf erhalten wird, eignet sich ebenfalls vortrefflich zu diesem Zwecke. Es ist eine bereits bekannte Erfahrung, dafs alle Etablissemrnts, welche sich eines Wassers bedienen, worin sich viele Vegetation befindet, niemals an Incrustationen zu leiden haben. Dasselbe findet auch meistens mit fauligem und stinkendem Wasser statt, welche Eigenschaft fast immer durch absterbende Vegetabilien veranlafst wird.

Diese Farbestoffe haben nun besonders die Eigenschaft, die Vereinigung der kalkigen und metallischen Substanzen zu verhindern, welche im Wasser enthalten seyn können. Aus der Anwendung dieses Mittels wird hervorgehen, dafs die genannten Erden von den farbigen Extracten niedergeschlagen werden, und dafs auch die ausgeschiedenen Oxyde (wohl nur Eisenoxyd) sich damit wie mit einem Firnifs überziehen, welcher ihre Vereinigung unmöglich macht. Diese Eigenschaft der Farbestoffe ist zu bekannt, als dafs sie noch mehrerer Belege bedürfe, allein Niemand hat die Idee gehabt, davon eine Anwendung auf die Speisewasser der Dampfkessel zu machen, und doch wissen alle, welche mit Abkochungen von Farbehölzern zu thun haben, wie Färber und Drucker, dafs sie bei der stärksten Einkochung ihrer Brühen niemals einen Ansatz von Kesselstein bemerken.

Aus diesem bis jetzt noch nicht zur Anwendung gekommenen Principe, haben diejenigen ihre Ideen entnommen, welche bis jetzt schleimige Pflanzen, wie Erdäpfel zur Anwendung gebracht haben, deren schwache Eigenschaften nur eine Verzögerung in dem Aneinanderhaften der Theile hervorbringen konnten, ohne aber das Princip der Incrustation zu vernichten, wie diefs auch die Erfahrung bewiesen hat.

Man soll sich das Farbenextract aus einer Abkochung von Campechenholz oder ungebrauchter Lohe bereiten, die

Digitized by Google

man durch Eindampfen zur Syrupconsistenz bringt. Das Einbringen dieser Stoffe in den Dampfkessel ist sehr leicht, entweder durch die Speisepumpe, oder das Condensationswasser, oder durch das Ventil. Das Verhältnifs mufs wenigstens seyn 1 Litre auf 1000 Litre Wasser. Wenn die Kessel aus besondern Reservoirs gespeist werden, so erhält man dasselbe Resultat, wenn man darin eine Quantität Campecheholz, Lohe, einige Gebunde Heu oder selbst Torf hineinlegt. Diese Stoffe verhindern ferner die Incrustationen der Dampfleitungsröhren und lassen sich auf alle Arten von Kesseln anwenden, also eben so wohl bei der Dampfmaschine, als bei Destillerien und Zuckerraffinerien.

Die Erfahrung hat auch bewiesen, dafs man verdünnte Salzsäure zu demselben Zwecke anwenden kann, ohne dem Metalle oder den Dämpfen in irgend einer Art zu schaden. (Das hierüber ferner gesagte übergehen wir als sich von selbst verstehend.)

Ein anderes Mittel ist rein mechanischer Natur, man kann sagen, dafs es einzig in seiner Art ist, sowohl für Quell- als Seewasser.

Jeder wird, hoffen die Erfinder, von der Einfachheit und Zweckmäfsigkeit und Wirksamkeit des Mittels ebenso überrascht werden, wie es die Erfinder selbst bei der Entdeckung waren. Auch dieses Mittel ist auf alle Arten von Kesseln anwendbar.

Es besteht darin, den Boden des Kessels mit einer Schichte gröblich gestofsenen Glases zu bestreuen, welches zugleich die Wirkung hat, den Uebergang der Wärme aus dem Kessel in das Wasser sehr zu befördern, so dafs dabei eine bedeutende Ersparnifs an Zeit und Brennmaterial statt findet.

Man sieht ein, dafs diese Glasstücke durch ihr eignes Gewicht sich immer auf dem Boden des Kessels befinden, ehe

Digitized by Google

die Kalktheilchen ankommen. Diese haben also gar keine Berührung mit dem Kessel selbst, indem sie durch die Glasschichte getrennt sind.

Aber durch das Kochen selbst befinden sich diese Glasstücke in einer beständigen Bewegung, wodurch ein Reiben und Scheuren unter denselben entsteht, welches jedes Anhaften unter sich, so wie an den Wänden des Kessels unmöglich macht. Wenn in gewissen Etablissements die Anwendung dieser Glasstücke unzulässig wäre, so rathen wir

die Anwendung von kleinen gläsernen Kugeln von verschiedener Gröfse, und einen zweiten siebartig durchlöcherten Boden, so dafs sich diese Kugeln niemals mit den ausgeschiedenen Stoffen vermengen können.

Um sich von der Wirksamkeit der Glasfragmente zu überzeugen, kann man eine wichtige Probe machen. Es ist allgemein bekannt, dafs sich das Kochsalz mit der gröfsten Leichtigkeit an die Kessel festbrennt, kocht man aber eine Salzlösung mit Glasstücken ein, so haftet auch nicht das geringste Atom Salz an den Kesselwänden. Horcht man während des Kochens am Kessel, so hört man ein beständiges Klirren und Stofsen der einzelnen Glasstücke gegen einander.

Jeder wird die Einfachheit und Bequemlichkeit dieses Mittels gerne zugeben.

Es ist bekannt, dafs Thenard, Berzelius, Tingry und viele andere bei der Firnifsbereitung einen Zusatz von Glasscherben zu den harzigen Ingredienzen als unerläfslich verlangen, gerade um denselben Zweck, das Aneinanderhaften der Theile zu vermeiden.

In einem spätern Memoire empfehlen die Erfinder die Anwendung der gläsernen Kugeln ausschliefslich an die Stelle des gestofsenen Glases, denn dadurch würde niemals den Pistons der geringste Schaden erwachsen können, und man würde nicht mehr in den schweren Irrthum fallen, worin man sich

Digitized by Google

befand, als man das Glas in feines *Pulver* verwandelte. Dieses Pulver kann von den Wasserdämpfen in den Treibcylinder geschleudert werden, und dort das nachtheiligste Schleifen veranlassen. Aufserdem vereinigt es sich aber sammt dem Kalke zu einer einzigen festen Masse. Demnach empfehlen die Erfinder für Quellwasser das farbige Extract als Hauptmittel, und dafs man für Seewasser demselben die Glasscherben oder Glaskugeln hinzufügen müsse. Fr. Mohr.

Klärung der Syrupe per descensum;

von *D. G. Salles*, Apotheker zu Clermond-ferrand.

Ungeachtet der Uebelstände, die mit der Klärung durch Eiweifs verbunden sind, gibt es doch eine Menge von Syrupen, die man ohne sie nicht vollkommen klar erhalten kann, besonders wenn man mit beträchtlichen Quantitäten arbeitet; es sind die Syrupe, in deren Zusammensetzung eine grofse Anzahl von Substanzen eingeht, oder die sehr schleimig sind.

Das Verfahren, welches ich *Klärung per descensum* nenne, besteht darin, alle Unreinigkeiten, vereint mit dem coagulirten Eiweifs, auf dem Grunde des Syrups sich ansammeln zu lassen, gerade so wie beim Klären (collage) des Weins. Ehe ich seine Vortheile aufzähle, will ich es näher beschreiben:

Nachdem die Substanzen, welche zur Zusammensetzung des Syrups gehören, zerschnitten oder gepulvert ausgezogen sind, sey es mit Hülfe der Deplacirungsmethode oder durch Maceration, Infusion oder Decoction, giefst man die Flüssigkeiten ganz einfach durch ein sehr weites Haarsieb oder einen Seihkessel mit weiten Löchern und prefst den Rückstand stark aus.

Wenn es nöthig ist concentrirt man sie und bringt sie dann, trüb wie sie sind, in einen grofsen Kessel ohne zu decantiren oder zu coliren. Sobald sie erkaltet sind, zertheilt

Digitized by Google

man in ihnen das Eiweifs, ohne es schäumen zu machen, in dem Verhältnifs von 5 oder 6 auf ein Pfund Zucker mit der Berücksichtigung jedoch, dafs man davon verhältnifsmäfsig um so weniger bedarf, je gröfsere Mengen man auf Einmal bearbeitet. Nachdem man nun den Zucker hinzugefügt hat, läfst man das Ganze ungefähr eine halbe Stunde lang oder besser so lange kochen, bis eine Probe davon, in einem Löffel erkalten gelassen, das Eiweifs, coagulirt, in kleinen Flokken in einer vollkommen klaren Flüssigkeit schwimmend zeigt, indem man Sorge trägt, bis dahin immer umzurühren, um den Schaum zu verhindern auf die Oberfläche des Syrups zu steigen. Wenn der erwähnte Zeitpunkt eingetreten ist, nimmt man den Kessel vom Feuer und läfst den Syrup, nachdem man ihn zugedeckt hat, in vollkommner Ruhe erkalten. Man kann sich hierzu mit Vortheil eines Fasses bedienen, das am einen Ende offen und auf der Seite, 6 oder 8 Zoll über dem Boden, mit einem Hahn versehen ist. Nach dem Erkalten des Syrups hat sich das ganze coagulirte Eiweifs, alle Unreinigkeiten mit sich nehmend, auf dem Boden des Gefäfses angesammelt und der Syrup ist so klar, als ob er durch Papier filtrirt worden wäre. Diese Art der Klärung gelingt bei jeder Dichtigkeit des Syrups. Wenn der Bodensatz sich gebildet hat, nimmt man behutsam mit einem Schöpflöffel das Klare ab, oder decantirt es mit Hülfe eines Hahns, und gieſst es auf ein wollenes, ganz trockenes und weiches Seihtuch, welches man im Innern mit Hülfe eines Bindfadens bis zu $\frac{1}{3}$ der Höhe erhoben hat; die Flüssigkeit geht sehr rasch hindurch. Sobald man an den flockigen Bodensatz gekommen ist, gieſst man den Rest des Syrups mit demselben auf Einmal auf das Seihtuch und läfst ihn ruhig flieſsen, so lange er in einem Strahle durchgeht; flieſst er aber nur noch tropfenweise oder langsam, so hebt man den Boden des Tuchs mittelst des oben erwähnten Bindfadens um einige Zoll in die Höhe und

Digitized by Google

fährt damit von Zeit zu Zeit fort, bis Nichts mehr als der eiweifshaltige Bodensatz darauf ist.

Diese Art der Klärung ist den Andern in den angezeigten Fällen vorzuziehen, weil sie so einfach und leicht auszuführen ist; weil kein Verlust an den zur Bereitung des Syrups bestimmten Flüssigkeiten statt findet, da man sie nicht zu decantiren oder zu filtriren braucht und sie auch nicht Zeit haben, zu verderben; ferner weil man durchaus nichts von dem Syrup verliert, denn es bleibt nichts davon in dem eiweifshaltigen Bodensatz zurück und endlich weil sie weniger Eiweifs erfordert, als die gewöhnliche Verfahrungsweise.

Die Klärung per descensum kann mit Vortheil nur angewandt werden, wenn die Syrupe genug fremde Stoffe enthalten, die das Eiweifs compact und schwer machen; defshalb filtrirt man auch die Flüssigkeiten nicht und vermeidet das Schäumen des Eiweifses. Wenn dagegen die Syrupe wenig fremde Stoffe enthalten und der Schaum sich leicht und vollständig auf die Oberfläche erheben kann, wendet man besser die gewöhnliche Klärungsmethode an, die ich zur Unterscheidung *Klärung per ascensum* nennen will. Hierbei ist aber zu bemerken, dafs diese Syrupe sich auf eine viel rationellere Weise aus 3 Th. stark eingekochten Syr. simpl. und einem Theil der mit den heilsamen Stoffen gehörig gesättigten Flüssigkeit bereiten lassen; wie ich es durch eine lange Erfahrung erkannt habe. Die Klärung per descensum ist besonders vortheilhaft, wenn man mit grofsen Quantitäten arbeitet.

Klärung der Syrupe mittelst des vegetabilischen Eiweifses.

Ich habe bei Bereitung von Syrupen aus vegetabilischen Säften Gelegenheit gehabt, die Beobachtung zu machen, dafs das vegetabilische Eiweifs, um compacte Flocken zu bilden, die auf dem Seihtuche, wodurch man den Syrup

Digitized by Google

colirt, zurückbleiben, einen unlöslichen Körper nöthig hat, mit dem es sich vereinigen kann. Sobald also ein Pflanzensaft zugleich mit Eiweifs eine grofse Menge Chlorophyll enthält, kann man den Syrup daraus durch blofses Auflösen von 2 Th. Zucker in 1 Th. des nicht gereinigten Saftes in der Wärme des Wasserbades bereiten. Wenn dagegen der Pflanzensaft keine unlösliche Materie enthält, mit der sich das Eiweifs vereinigen kann, geht die Klärung schlecht; ich will als Beispiel den Syrup. flor. persicor. anführen. Kein Verfahren liefert diesen Syrup besser, als wenn man 3 Theile stark eingekochten Syr. simpl. mit einem Theil Succ. flor. persicor. aufkocht, den man vorher in einem Kolben bis 50 oder 60° C. erhitzt und nach dem Erkalten durch Papier filtrirt hat. Da ich aber glaubte, dafs er auf die oben erwähnte Weise eben so gut erhalten werden müsse, so löste ich in dem ungereinigten Safte den Zucker im Wasserbade auf. Nach einer Stunde ruhigen Stehens erschien auch der Syrup vollkommen klar und das Eiweifs gut coagulirt, aber in so leichten Flokken, dafs es mir unmöglich war, sie durch das Seihtuch zu trennen; die geringste Bewegung zertheilte sie von neuem in dem Syrup, der sehr trübe aussah.

Ungeachtet der Vorzüglichkeit des Syr. flor. persicor., der aus dem Safte der Blumen bereitet ist, hat er doch das Ueble, dafs er, gerade wie die Syrupe von sauren Früchten, zu einer Masse erstarrt. Man mufs ihn defshalb nur für 5 oder 6 Monate oder höchstens ein Jahr im Voraus bereiten und den Rest des Saftes nach Appert's Verfahren aufbewahren.

(Journ. de Pharm. Octbr. 1838.)

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Das Apothekentaxwesen, durch eine auf statistische Nachweisungen begründete Kritik des deutschen Apothekeninstituts beleuchtet in seinen nächsten Beziehungen zu Staat, Publikum und practischer Medicin. — Mit Verbesserungs-Vorschlägen, insbesondere als ein von grofsherzogl. bad. Sanitäts-Commission veranlafster Versuch zur Vorarbeit für die Revision der badischen Arzneitaxe. Entworfen von Dr. J. M. A. Probst, Docent der Chemie und Pharmacie an der Universität Heidelberg. — Nebst 6 Tabellen. Heidelberg 1838 bei Mohr. 8.

Der Verf. vorliegender Schrift, die eine durchgreifende Reform des jetzigen Apothekentaxwesens im Auge hat, weist in deren erstem Theil durch eine allmählige und durch genaue statistische Nachweisungen begründete Entwickelung nach, wie bei den gegenwärtigen Preisen der Apotheken im Verhältnifs zum Einkommen ihrer Besitzer die Stellung der Apotheker eine sehr mifsliche ist und dafs eine Ordnung so lange nicht möglich ist, bis man Mittel gefunden hat, die Apothekenpreise zu fixiren. Die Möglickeit hierzu findet der Verf. in einer von dem Staate ausgehenden Besetzung der Geschäfte, wodurch die Apotheker in die Categorie wirklich angestellter Staatsdiener treten würden.

Die Untersuchung der Frage, ob eine Basirung der Arzneitaxen *auf Gewinnprocente* zulässig sey, als deren Resultat hervorgeht, dafs eine Procententaxe in der Art, wie man sich ihrer in den meisten Staaten mit wenigen Abänderungen bedient, eine unbillige Vertheilung der Arzneikosten einschliefst, dafs sie unbillig gegen das Publikum und den Apotheker und eben defshalb verwerflich ist, — führt den Verf. zur Erörterung dessen, „über das man zuerst einig seyn mufs, wenn man eine Arzneitaxe entwerfen will.“ Diefs findet man in der versuchten Beantwortung der folgenden Punkte:

Digitized by Google

1) Ob der Staat (resp. die Staatsangehörigen) verpflichtet ist, die Capitalien, die auf Gründung oder Ankauf von Apotheken verwendet wurden, zu verzinsen?

2) Wer diese Zinsen zu bezahlen hat, und wie sie erhoben werden sollen?

3) Da der Apotheker ausschliefslich im Dienste des Staates arbeitet, und der Staat ihm andere Arbeiten untersagt, ob ihm für diese seine Arbeit eine Belohnung zu geben ist?

4) Wie grofs diese Belohnung seyn soll, wer sie zu bezahlen hat und wie sie erhoben werden soll?

5) Da der Apotheker Arzneiwaaren auf Geheifs der Regierung vorräthig hält und verkauft, selbst abgeben mufs, ohne dafs er die Bezahlung sogleich anfordern darf, wie es mit diesem Handel zu halten ist?

Bei Beantwortung dieser, die Principien einer vorwurfsfreien Taxe einschliefsenden Fragen, spricht der Verf. (ad Fr. 3) die Ueberzeugung aus, dafs, da alle Arzneimittel der Pharmacopöen im Interesse Aller bereitet werden müssen, der Apotheker im Interesse aller im Dienste seyn und das nöthige Personal halten mufs und Alle ein gleiches Recht auf seine Bemühung haben, dafs man auch Alle gleich für Bestand und Bevorstandung der Apotheke bezahlen lassen solle, und nur um den erhaltenen Realwerth verschieden. Da aber nach dem Herkommen nur die Kranken, nicht auch die Gesunden diesen Betrag entrichten müssen, so ändere man es so ab, dafs man dennoch im Verhältnifs des Gebrauchs, den sie machen, sie besteuert. Dazu findet man den einfachsten Maafsstab in der Zahl der Ordinationen. Die Durchschnittszahl dieser Ordinationen mufs, wie der Verf. durch mühevolle Zählungen nachweist, einen auf die Arbeiten basirten Durchschnittspreis jeden Receptes herbeiführen, welcher, von dem Staate dem Apotheker vergütet, dem letzteren

Digitized by Google

ein gleichmäfsiges Einkommen sichert, ohne die vielseitigen Vorwürfe, welche die gegenwärtige Einrichtung treffen können, zu theilen.

Der zweite Theil dieser, das Wohl des Publikums und des Apothekers so vielseitig berührenden Schrift begreift den Entwurf einer Arzneitaxe, worin aller Gewinn auf die vorkommenden Arbeiten basirt und welcher Entwurf zum erstenmale auf statistische Nachweisungen gebaut ist, welche wohl allein und vorzugsweise einen sicheren Führer bei Ausarbeitung einer so schwierigen Aufgabe, einer tadelfreien Apothekertaxe, abgeben kann.

Wir wünschen von Herzen, dafs einer mit so vielem Eifer und Sachkenntnifs verfafsten Schrift, von der wir hier nur einen kurzen Abrifs ihrer Tendenz zu geben vermögen, die ganze und gerechte Aufmerksamkeit zu Theil werden möge, welche sie von Seiten der Medicinalbehörden und aller sich um die Regulirung der Medicinalgesetze interessirender Männer zu erregen in hohem Grade geeignet ist.

Antwort auf eine Erwiderung des Herrn Apothekers und Professor honorarius Martius zu Erlangen, die neue bayerische Apotheker-Ordnung betreffend.

Herr Martius hat im vorigen Jahre unter dem Titel: „Beleuchtung der neuen bayerischen Apotheker-Ordnung" eine Kritik veröffentlicht, die von jedem wissenschaftlichen Anhaltspunkte entblöst, nur für die Wahrung des Interesses der bayerischen Apotheker verfafst ist. Diese Schrift hat sowohl wegen des darin herrschenden Tones, als wegen der den Apotheker-Stand mehr zu den Handwerken, als zu den Wissenschaften setzenden Tendenz meinen Beifall so wenig er-

Digitized by Google

rungen, dafs ich mich lediglich im Interesse der der Arzneikunde verwandten Wissenschaft veranlafst sah, dieselbe einer kritischen Analyse zu unterwerfen, die unter dem Titel: „Die neue bayerische Apotheker-Ordnung und die Martius'sche Beleuchtung derselben" vor einigen Monaten zu Stuttgart im Druck erschien. Ich habe mich darin bemüht, viele Ansichten des Herrn Martius zu widerlegen, was mir um so leichter wird, als mehrere derselben nicht nur der Wissenschaft, sondern auch, ich mufs es schon aussprechen, der wahren Humanität (wohin z. B. die von ihm S. 14. seiner Beleuchtung gestellte Bedingung, dafs Krüppel und Hinkende zum Apotheker-Stande nicht zugelassen werden sollten, gehört) zuwiderliefen. Anderen seiner Ansichten, die mir die Wissenschaft nicht verletzend erschienen, stimmte ich bei, so wie mich denn überhaupt bei meiner Kritik die reinste Unpartheilichkeit beseelte. Ja, ich habe jeden Tadel gegen Herrn Martius so viel als möglich *schonend*, jedes Lob dagegen, das freilich seltener vorkommt, ohne Rückhalt ausgesprochen. Warum sollte ich auch das Bessere nicht hervorheben, ist mir doch Herr Martius persönlich unbekannt, und gebietet eine solche Unbekanntschaft nicht überhaupt immer die Voraussetzung des Guten? Dessenungeachtet war es jedoch mehr oder minder zu vermuthen, dafs Herr Martius, der so ohne alles Maafs der Regierung gegenüber das Interesse des bayerischen Apotheker-Standes, selbst auf Kosten der Wissenschaft, verfochten hatte, auf meine Kritik nicht gänzlich schweigen würde. Diese Vermuthung ist nun auch richtig eingetroffen. In den Annalen der Pharmacie von Wöhler und Liebig, Jahrgang 1839 (des 29. Bds. 2. Heft) S. 240 liefst man eine Erwiderung, die sich gleichzeitig in der pharmaceutischen Zeitschrift Rheinbayerns, so wie im pharmaceutischen Central-Blatte befindet. Ich würde eine solche dem Herrn Martius schon zu gut gehalten haben, wenn er nur Einiges zur scheinbaren

Digitized by Google

Rechtfertigung seiner von mir bekämpften Ansichten darin dargebracht hätte. Wäre es ihm doch nicht zu verargen gewesen, wenn er, der in jüngster Zeit so eifrig des Gemeinwesens der bayerischen Apotheker sich angenommen, und dadurch einen gewissen Credit bei denselben erlangt hat, sich einigermafsen wegen meiner Kritik zu rehabilitiren gesucht hätte! Allein seine Erwiderung enthält auch nicht das Mindeste gegen mein ausgesprochenes Urtheil, und ist demnach nur geeignet, dasselbe in seiner *ursprünglichen Kraft* zu bestätigen; denn hätte er etwas Erhebliches dagegen zu Tage fördern können, so würde er nicht in vornehmen Nimbus, der über jede Rechtfertigung erhaben sich dünkt, sich gehüllt, sondern er würde eine förmliche Aufrechthaltung seiner Ansichten versucht haben, kurz, der Herr Professor honorarius würde dem Medicinae Doctor Rede gestanden seyn, dem Medicinae Doctor, der, blos vor der Superiorität der Geister sich beugend, noch mit ganz anderen Männern als Herr Martius, in und aufser Deutschland in wissenschaftlichem Verkehr steht, obgleich er kein Compilator ist, auch keine Tabellen und Schemata anfertigt, mit dem medicinischen und pharmaceutischen Gemeinwesen sich nicht befafst, und auf dessen Namen keine Strahlen brasilianischer Sonne zurückfallen, der aber nichtsdestoweniger vermöge seiner wissenschaftlichen Leistungen an die Seite des Herrn Professor honorarius zu Erlangen sich zu stellen erdreistet. Um von der Hauptsache abzulenken, weist Herr Martius auf zwei Regierungs-Rescripte hin, (wovon das eine die Beschränkung des Geheimmittel-Verkaufs, das andere die vorläufige Aufhebung der Apotheker-Ordnung betrifft), bei dem mit dieser Sache weniger Vertrauten sich schmeichelnd, als seyen dieselben wohl durch seine „Beleuchtung" hervorgerufen worden, und mir unbekannt geblieben. Allein diese beiden Verordnungen waren mir bei Verabfassung meiner Schrift, der sie keineswegs wi-

Digitized by Google

dersprechen, eben so wenig fremd, als es mir wohl bewufst war, dafs sie nicht erst durch Herrn Martius Beleuchtung in's Leben getreten sind; denn, wenn eine Regierung auch bescheidenen Gegenvorstellungen ihr Ohr nicht verschliefst, so wird sie doch jedenfalls Insinuationen, wie Herr Martius sie sich, ihr gegenüber, erlaubt hat, von sich zurückweisen. In meiner Schrift S. 8 und 9 habe ich mich förmlich dagegen verwahrt, als sey ich ein Vertreter der in der neuen Apotheker-Ordnung aufgestellten Grundsätze, so wie ich Seite 49 und 50 daselbst der Regierungsverfügung in Betreff der Geheimmittel wohl gedachte.

Ich bin in meiner Schrift meinen eigenen Gang gegangen, und konnte mich unbedingt weder für die Apotheker-Ordnung, wie sie von der Regierung ausgegangen, noch für Herrn Martius erklären. Mich hat bei der Verabfassung meiner Kritik kein anderes Interesse, als das der Wissenschaft und Humanität geleitet. Mein einziger Fehler könnte dabei höchstens nur der seyn, dafs ich bei dem heutigen Apotheker-Wesen die wissenschaftlichen Anforderungen an den Apotheker etwas zu hoch gestellt habe. Wie aber Herr Martius, zu Invectiven flüchtend, von wissenschaftlichem Sansculottismus reden mag, wird nur dadurch erklärbar, dafs er sein eigenes Benehmen dabei vor Augen gehabt; denn welchen Namen verdienen die ungemessenen Angriffe, und offenbaren Widerspenstigkeiten, die er in seiner „Beleuchtung" gegen die Regierung laut werden läfst. (So erklärt er z. B. S. 86 seiner Schrift ganz unverholen, er würde dem Dispensir-Verbote nicht Folge leisten), und wie contrastiren dieselben mit seinem jetzigen Appelliren an die Regierung, das er in seiner „Erwiderung" an den Tag legt?

Im Uebrigen verweise ich, Herrn Martius Person unberücksichtigt lassend, auf meine Schrift, die eine höher wissen-

Digitized by Google

schaftliche und minder merkantilische Stellung des Apotheker-Standes verlangt. *)

Landau in der Pfalz den 3ten März 1839.

Dr. Friedrich Pauli.

---

*) Die sich entgegenstehenden Ansichten der Herren Dr. Pauli und Dr. Th. Martius nehmen wie das Vorhergehende zeigt eine Form an, die wahrer Wissenschaftlichkeit entfernt steht. Ich kenne und schätze Herrn Martius als einen sowohl von Seiten seines Characters als seiner wissenschaftlichen Bestrebungen und Leistungen höchst achtbaren Mann, und finde die Unterlegungen des Hrn. Dr. Pauli durchaus im Widerspruch mit den guten und nützlichen Zwecken, die Hr. Martius im Auge hat und zu erreichen strebt. Jeder, der in einem verwirrten Gedränge von Menschen einen graden Weg zu gehen versucht, wird in die Lage kommen, rechts und links seine Kraft zu gebrauchen, um vorwärts zu kommen. Rippenstöfse werden empfangen und ausgetheilt, diefs ist natürlich. Dafs hier und da auf ein Hühnerauge getreten wird, was lautes Geschrei zur Folge hat, ist unvermeidlich. Defswegen aber die Polizey und Staatsbehörden zu Hülfe zu rufen und loyale Gesinnungen zu verdächtigen, finde ich unpassend. In welchem Zusammenhang die hohen Verdienste „der brasilianischen Sonne" mit der baierischen Apotheker-Ordnung stehen, läfst sich auch nicht einsehen.— Wir erklären hiermit diese Discussionen, was die Annalen betrifft, für abgeschlossen und werden darüber nichts mehr aufnehmen.

J. L.

Giessen, gedruckt bei *Carl Lichtenberger.*

Digitized by Google

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band XLVII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band LXV.

Herausgegeben

unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1839.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Herausgegeben

unter Mitwirkung der

HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig*.

Band XXX.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1839.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des XXX. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber das Verhalten einiger Silbersalze in Wasserstoffgas. Von F. Wöhler. 1

Untersuchung der Mineralquellen zu Soden und Bemerkungen über die Wirkung der Salze auf den Organismus. Von J. Liebig. 4

Ueber einige Gegenstände der thierischen Chemie. Von Dr. Julius Vogel. 20

Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure. Von Heinrich Rose. 45

Untersuchungen über die chemische Natur der Zuckerarten. Von E. Peligot. 69

Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit Basen und ihr Verhalten gegen Säuren, in Beziehung auf Peligot's Arbeit. Von W. Stein. 82

Ueber das citronsaure Natron, den Brechweinstein, den Zucker und das Stärkmehl. Von J. Berzelius. 86

Erwiederung auf Berzelius's Bemerkungen über Citronsäure etc. Von Dumas, Peligot und Payen. 91

Untersuchungen über die milchsauren Salze und das Vorkommen des Harnstoffs in dem Harn des Menschen und einiger Thiere. Von Cap und Henry. 106

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Practische Pharmacie, Apparate, Miscellen.

Seite

Joduretum Ferri saccharatum, Ferrum sesquijodatum saccharatum und Ferrum bijodatum saccharatum. Von Apotheker Kerner in Besigheim. 117

Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure. (Hierzu die Tafel.) . 122

Pulverförmige Conserven. 126

Ueber die Pommade von Dupuytren. 127

Verkaufs-Anzeige von getrockneten officinellen Pflanzen. . . . 128

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Vermischte Notizen. Von Justus Liebig. 129

1. Theorie der Aetherbildung 129
2. Constitution des Aethers und seiner Verbindungen . . . 138
3. Leichte Darstellung des reinen Salpeteräthers 142
4. Vortheilhafte Darstellung des Essigäthers 144
5. Zur Theorie der Essigbildung 144
6. Ueber Darstellung und Bildung des Melloukaliums. . . . 149

Untersuchungen über das Salicin und die daraus entstehenden Producte. Von R. Piria. 151

Ueber die Zusammensetzung des Salicins und seiner Zersetzungsproducte. Von Justus Liebig. 185

Weitere Bemerkungen über die Zusammensetzung des Salicins und seiner Verbindungen. Von R. Piria. 189

Chemische Untersuchungen über das Phloridzin. Von J. S. Stafs. 192

Ueber die Zusammensetzung des Phloridzins und seiner Zersetzungsproducte. Von Justus Liebig. 217

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Vermischte Mittheilungen aus dem Gebiete der Chemie, Physik und praktischen Pharmacie.

Seite

Verhalten der schwefligen Säure zu Arseniksäure. 224

Ueber Solanin. Von L. G. W. Reuling, Apotheker in Umstadt. 225

Bemerkungen über die Citronsäure und Gallussäure. Von J. Robiquet. 229

Ueber das Antimonium diaphoreticum. Von Oscar Figuier. . 238

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffs. Von J. Berzelius. . 241

Ueber die Erscheinungen der Gährung, Fäulniſs und Verwesung und ihre Ursachen. Von Justus Liebig. 250

Ueber das Kartoffelfuselöl und seine Verbindungen. Von A. Cahours. 288

Ueber die Constitution der Zuckersäure. Von H. Hess. . . . 302

Ueber die vorstehende Notiz des Hrn. Akademikers Hess in Petersburg. Von Justus Liebig. 313

Ueber Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. Von H. Rose. 320

Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Balsame; Von Edmund Fremy. 324

Weitere Untersuchungen über d. Perubalsam. Von Ph. Plantamour. 341

Ueber die Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, $C_2 Cl_2$ und CCl_2. Von V. Regnault. 350

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des in dem Roheisen und den Stahlsorten enthaltenen Kohlenstoffs. Von Demselben. 352

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Miscellen.

Seite

Ueber die Ausdehnung der Oele. Von M. F. Preifser, Prof. der Chemie und Physik an der Normalschule zu Rouen. . . 354

Ueber die Rektification des Alkohols. Von. E. Soubeiran. . . 356

Klärung von Mel rosatum und Oxymel simplex. Von Thierry. 361

Ausbeute an Pottasche aus verschiedenen trockenen Gewächsen. . 362

Ueber Gährung, Verwesung und Fäulnifs. Nachtrag zu der Abhandlung Seite 250 d. Bds. Von Justus Liebig. 363

Berichtigungen.

S. 261 Z. 10 v. o. l. Wasserstoffs statt Wassers.

S. 263 Z. 4 v. o. l. Wasserstoffhyperoxyd statt Wasserstoffoxyd.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXX. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber das Verhalten einiger Silbersalze in Wasserstoffgas;

von *F. Wöhler.*

Bei Untersuchungen über die eigentliche Zusammensezzungsweise der Honigsteinsäure machte ich die Beobachtung, dafs das Silbersalz dieser Säure, bei 100° der Einwirkung von reinem Wasserstoffgas ausgesetzt, seine weifse Farbe sehr rasch in eine schwarze umänderte und nachher mit einer intensiv braungelben Farbe in Wasser löslich war. Es wurde dabei etwas Wasser gebildet und das Salz erlitt einen Gewichtsverlust, welcher dem halben Sauerstoffgehalt des Oxyds entsprach. Die braune Auflösung des veränderten Salzes war stark sauer und setzte nach kurzer Zeit einen Spiegel von metallischem Silber ab, indem sie sich entfärbte und hierauf das gewöhnliche farblose Silbersalz in freier Säure aufgelöst enthielt.

Es war klar, dafs dieses Verhalten auf der Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe des Silbers beruhen mufste; durch Untersuchung des Verhaltens noch anderer Silbersalze hat sich dies vollkommen bestätigt, und es ist dadurch die

Digitized by Google

schon von Faraday vermuthete Existenz eines Silberoxyduls = Ag_2O mit Gewifsheit nachgewiesen worden. *) Die meisten Silbersalze, namentlich die mit organischen Säuren, scheinen sich analog zu verhalten, und die Kenntnifs dieses Umstandes kann auch in sofern von Interesse seyn, als er vielleicht in manchen Fällen bei Bestimmungen des Wasserverlustes, den organische Substanzen in Verbindung mit Silberoxyd beim Erhitzen erleiden, in Betracht kommen könnte.

Unter den übrigen von mir versuchten Silbersalzen zeigte sich die Veränderuug am deutlichsten und vollständigsten beim citronsauren Silberoxyd. Bei 100°, einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas ausgesetzt, wird es sehr rasch durch seine ganze Masse hindurch dunkelbraun. Selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur fängt die Veränderung an. Es ist nun ein Gemenge von citronsaurem Silberoxydul und freier Citronsäure. Von 2 Atomgewichten Oxydsalz geht die Hälfte des Sauerstoffs vom Silberoxyd als Wasser weg, es bildet sich Ag_2O, welches mit der einen Hälfte der Säure verbunden bleibt, während die andere frei wird. Auf einem Filtrum zieht Wasser die freie Säure aus, und sobald diese anfängt entfernt zu seyn, löst sich das Oxydulsalz mit tiefer Portweinfarbe in dem reinen Wasser auf. In trocknem Zustand ist das ausgewaschene Oxydulsalz ein dunkelbraunes Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit schwächerer Verpuffung als das weifse Oxydsalz. Es hinterläfst dabei 76 Proc. metallisches Silber, was die Menge ist, die nach der Formel $Ag_2O + C_4 H_4 O_4$ zurückbleiben mufs.

Das Oxydulsalz ist in Wasser nur langsam löslich. Wird die tief rothe Auflösung gekocht, so wird sie unter schwacher

*) Faraday erhielt sein Silberoxydul dadurch, dafs er eine Auflösung des Oxyds in Ammoniak der Luft aussetzte. Ich lasse es dahin gestellt seyn, ob die von ihm beschriebene Substanz wirklich Silberoxydul war (Annal. de Chim. et de Phys. T. IX.).

Digitized by Google

Gasentwickelung allmählig zersetzt, sie nimmt eine eigenthümliche, gelblich grün und blau schillernde Farbe an, setzt später metallisches Silber ab und wird farblos. In Ammoniak löst sich das braune Oxydulsalz mit einer ebenfalls sehr intensiven rothgelben Farbe leicht auf. Beim Erhitzen erleidet die Auflösung eine ähnliche Zersetzung wie die vorhergehende. Zuweilen bekleiden sich dabei die Wände des Gefäfses mit einem glänzenden, fast vollkommen goldfarbenen, metallischen Spiegel, der, wie fein vertheiltes Gold, mit schön grüner Farbe durchscheinend ist. Beim Erhitzen wird die Substanz in weifses, metallisches Silber verwandelt. Ich gedenke sie noch näher zu untersuchen.

Aus der rothen Auflösung des Silberoxydulsalzes fällt Kali, unter Entfärbung derselben, ein schwarzes, schweres Pulver. Man erhält es auch durch unmittelbare Zersetzung des trocknen Salzes mit Kalilösung. Es bleibt nach dem Trocknen schwarz, nimmt durch Druck vollkommnen, dunklen Metallglanz an, und wird beim Erhitzen, unter Entwickelung von Sauerstoffgas, zu weifsem Silber. Es scheint das reine Silberoxydul zu seyn. Indessen ist es eigentlich nur die bestimmte schwarze Farbe, die dafür spricht; denn seinem Verhalten nach könnte es eben so gut ein in dem Abscheidungsmoment aus dem Oxydul entstandenes inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber seyn. Mit Säuren zerfällt es sogleich in Metall und Oxydsalz; eben so mit Ammoniak. Von Chlorwasserstoffsäure wird es in eine braune Substanz verwandelt, die entweder das dem Oxydul proportionale Chlorür, oder ebenfalls nur ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorsilber ist. Man erhält es auch, als einen braunen, sich rasch ansammelnden Niederschlag, durch Fällung der rothen Auflösung des citronsauren Oxydulsalzes mit Salzsäure. Durch Druck nimmt es Metallglanz an. Bis zu der Temperatur erhitzt, wobei Chlorsilber schmilzt, sintert

Digitized by Google

es nur zusammen, wird gelb, und ist jedenfalls alsdann ein Gemenge von Silber und gewöhnlichem Chlorür geworden. Mit Ammoniak, und selbst mit einer concentrirten Salmiaklösung, zerfällt das braune Chlorsilber in sich auflösendes gewöhnliches Chlorür und in zurückbleibendes Metall.

Oxalsaures Silberoxyd, bei 100° der Einwirkung von Wasserstoffgas ausgesetzt, wird hell bräunlich gelb; aber die Zersetzung scheint bei dieser Temperatur nur partiell zu bleiben. Bei 140° wurde es braun und zugleich entstand eine sehr heftige Explosion. *Bernsteinsaures Silberoxyd* wird bei 100° in Wasserstoffgas citrongelb. Bei etwas höherer Temperatur sublimirt die Hälfte der Bernsteinsäure davon ab. Das so gebildete gelbe bernsteinsaure Silberoxydul ist in Wasser unlöslich. *Reines Silberoxyd* wird in Wasserstoffgas genau bei 100° zu Metall reducirt.

Untersuchung der Mineralquellen zu Soden und Bemerkungen über die Wirkung der Salze auf den Organismus;

von *Justus Liebig*.

In neuerer Zeit sind Salzbäder und Soolen zur Heilung mannigfaltiger Krankheitsformen mit so ausgezeichnet günstigem Erfolg in Anwendung gekommen, dafs die Frage über die allgemeine Wirkungsweise dieser Wasser wohl verdient, einer Discussion unterworfen zu werden. Von einem Chemiker ausgehend kann sich diese natürlicher Weise nur auf eine Zurückführung dieser Wirkungsweise auf physikalische oder chemische Beobachtungen beschränken, indem die Auf-

Digitized by Google

suchung der Ursachen speciell medizinischer Wirkungen, den Aerzten und Physiologen vorbehalten bleiben mufs. Die allgemeinste Wirkung aller löslichen Salze mit alkalischer Basis zeigt sich als eine Beförderung des Stuhlgangs, sie purgiren; diese Wirkung ist jedermann bekannt, obwohl die wahre Ursache derselben aus den Schriften der Physiologen und Therapeuten nicht entnommen werden kann.

Die einfache Betrachtung, dafs Kochsalz, schwefelsaure Bittererde, Chlorkalium, schwefelsaures Natron, Salmiak, Seignettesalz, citronsaures Natron, Weinstein, Blutlaugensalz, Schwefelcyankalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Salpeter, in mehr oder minder concentrirtem Zustande in den Magen gebracht, eine und dieselbe Wirkung äufsern, dafs Körper von so aufserordentlich verschiedener Zusammensezzung in dem Organismus eine und dieselbe Erscheinung hervorbringen, diese Betrachtung mufs unzweifelhaft zu dem Schlusse führen, dafs die Ursache derselben unabhängig ist von den Bestandtheilen dieser Materien, sie mufs jedem löslichen Salze mit alkalischer Basis angehören.

Es wird genügen, wenn ich die Aufmerksamkeit der Aerzte und Physiologen auf einige Erscheinungen lenke, deren Interpretation von selbst auf die wahre Ursache der purgirenden Wirkung der Salze hinführt; es ist diefs die Eigenschaft thierischer Stoffe in concentrirten Salzlösungen Wasser, oder wasserreiche Flüssigkeiten abzugeben oder, was das nämliche ist, es ist der Mangel an Fähigkeit, welche thierische Materien besitzen, Salzauflösungen aufzunehmen oder davon durchdrungen zu werden.

Thierische Körper, Muskelfleisch, Schleimhäute etc. werden von Salzauflösungen nicht durchdrungen, sie geben in feuchtem, wasserhaltigem Zustande dieses Wasser an concentrirte Salzauflösungen ab. Eine getrocknete thierische Blase in eine concentrirte Auflösung von Kochsalz, Salpeter, Salmiak ge-

Digitized by Google

taucht, nimmt von diesen Flüssigkeiten nichts auf; sie laufen davon ab, wie Wasser von einer mit Fett bestrichenen Glasplatte.

Tauchen wir die nämliche Blase in reines Wasser oder in Wasser von geringem Salzgehalt, so quillt sie auf, sie wird weich und biegsam und kehrt in den Zustand zurück, in welchem sie sich in dem thierischen Körper befand. Trocknen wir die Blase ab und bestreuen wir sie mit Kochsalz, Salmiak, Salpeter, so bildet sich um jedes Körnchen dieser Salze eine Flüssigkeit, welche vorher nicht sichtbar war, das Salz in Berührung mit der feuchten Blase nimmt das Wasser derselben auf, es löst sich darin auf, die Blase wird trocken, die entstehende Salzauflösung fliefst davon ab, ohne dafs die Blase eine merkliche Quantität davon zurückhält. Jedermann kennt die Bildung der Salzlauge, welche nach einigen Stunden das mit Salz bestreute Fleisch umgibt. Man hat abgetrocknetes Fleisch mit Salz bestreut, nach 24 Stunden schwimmt das Fleisch in Salzlauge, ohne dafs ein Tropfen Wasser zugesetzt wurde. Dieses Wasser stammt von dem Fleische her, was im frischen Zustande davon durchdrungen war. Bei Berührung des trocknen Salzes mit dem wasserreichen Muskelfleische entsteht an den Berührungsflächen eine Salzlösung, das Muskelfleisch gibt alles nicht chemisch gebundene Wasser an das Salz ab, und schwimmt in der neugebildeten Salzlauge, ohne dafs die thierische Faser davon durchdrungen wird. Das Fleisch verliert, beiläufig bemerkt, mit diesem Verlust an nicht chemisch gebundenem Wasser, seine Fähigkeit zu faulen, es geht in den nemlichen Zustand über, in den es durch Austrocknen versetzt wird. Das Räuchern des Fleisches trägt nur zur Conservation der Oberfläche etwas bei, es hat hauptsächlich den nützlichen Zweck, dafs durch den Ueberzug von den Materien, die sich aus dem Rauche darauf anlegen, die Schmeisfliegen abgehalten werden, ihre Maden darauf abzusetzen, auf welche Thiere brenzliche Holzsäure giftig wirkt.

Digitized by Google

Diese Salze wirken in dieser Beziehung ganz ähnlich wie Weingeist, welchem ebenfalls die Fähigkeit abgeht, die thierische Faser zu durchdringen oder zu befeuchten, an welchen feuchtes Muskelfleisch alles nicht chemisch gebundene Wasser abgibt, und der in einer thierischen Blase concentrirter wird, indem nur das beigemischte Wasser die Blase durchdringt und an der Aufsenfläche verdunstet. Salze oder eine Salzauflösung müssen auf den lebenden Organismus dieselbe Wirkung äufsern; bringen wir z. B. Bittersalz, Glaubersalz oder Kochsalz, das letztere in gröfserer Quantität als wir gewohnt sind an Speisen zu geniefsen, in den Magen, so ist die erste Wirkung ein mehr oder weniger heftiger Durst, der Magen und die Umgebungen verhalten sich wie das mit Salz bestreute Fleisch, er gibt so lange Wasser ab, bis eine Flüssigkeit entsteht, welche soweit verdünnt ist, dafs sie diese Wirkung verliert. Bis zu einem gewissen Grade concentrirte Salzauflösungen werden aber nicht wie andere wässrige Flüssigkeiten von den Organen aufgenommen und durch die Haut oder Harnwege abgeführt, sondern sie gelangen in die Eingeweide, und bewirken eine Verdünnung der abgelagerten festen Stoffe, sie purgiren, indem sie durch den Darmkanal in demselben Zustande oder in einem noch verdünnteren entleert werden, in welchem sie in den Magen gelangten.

Chlorcalcium, Chlormagnesium üben neben der purgirenden Wirkung einen starken Reiz auf die thierische Haut aus, der sich bis zur Entzündung steigern kann; Bittersalz gehört zu den Salzen, welche neben der purgirenden Wirkung diesen Reiz im geringsten Grade äufsert, es ist das mildeste Purgirmittel; unter allen Salzen wird das Kochsalz in gröfster Menge von dem Organismus aufgenommen; verdünnte Lösungen von Kochsalz werden durch die Harnwege, mehr concentrirte durch den Darmkanal abgeführt. Diese Wirkung ist, wie man sieht, eine rein mechanische, und als Heilmittel angewandt, müssen

Digitized by Google

alle diese Materien in geeigneten Krankheitsfällen, abgesehen von ihren speciellen medizinischen Wirkungen den Organismus weniger belästigen, als die zahllosen andern Purgirmittel, durch welche das Organ, worauf sie wirken, unter allen Umständen in einen durch die Natur des Mittels bedingten Krankheitszustand versetzt werden mufs, der sich später durch andere Mittel oder durch den Einflufs des organischen Lebens von selbst wieder hebt. Jeder Reiz auf den lebenden Organismus hat eine momentane Steigerung der Lebensthätigkeit zur Folge, auf welche eine entsprechende Abnahme derselben stets bemerkbar ist. Es ist klar, dafs die Anwendung der Mittel, welche der Arzt wählt, um einen Krankheitszustand zu heben, von dem Grade dieses Reizes oder dieser speciellen Wirkungsweise, die er hervorbringen will, abhängig gemacht werden mufs. Die belebende wohlthätige Wirkung der Kohlensäure und die eines schwachen Eisengehaltes sind die durch zahllose Erfahrungen anerkannt günstigen Bedingungen, welche den an diesen Bestandtheilen reichen salinischen Mineralwassern in dieser Beziehung so grofse Vorzüge vor rein salinischen Wassern sichern. Sie vereinigen eine Steigerung und Belebung der vegetativen Lebensthätigkeit mit einer gelinden oder energischen Einwirkung auf die Eingeweide und den Darmkanal ohne schwächende Neben- oder Nachwirkungen in ihrem Gefolge zu haben. Die Wirkungsweise dieser Arzneimittel ist nicht der Mode unterworfen, sie beruht nicht auf wechselnden medizinischen Ansichten, sondern auf wohl begründeten aus dem Experimente geschöpften Thatsachen, deren Bestätigung in der Hand eines jeden liegt, der sich die Mühe nimmt, sie zu wiederholen.

Als Einleitung zur chemischen Untersuchung einer Reihe von Mineralquellen, welche in die Kategorie der an Kohlensäure reichsten salinischen Säuerlinge gehören, möchten obige Bemerkungen wohl an ihrem Platze seyn.

Digitized by Google

Soden liegt an der Abdachung des Taunusgebirges, in der Nähe von Mainz und Wiesbaden, eine Stunde vom Main und nur drei Stunden von Frankfurt entfernt; seit vielen Jahren schon wird es mit grofsem Erfolg von den Bewohnern Frankfurts und der Umgegend als Badeort benutzt. In der neueren Zeit ist es dem erleuchteten herzogl. Medizinal-Collegium, dem das Land bekanntlich eine ganz eigenthümliche, wohlthätige und segensreiche Organisation des Medizinalwesens verdankt, gelungen, die Aufmerksamkeit der herzogl. Regierung auf die Reichhaltigkeit und die Wirksamkeit der Sodener Mineralquellen hinzulenken, und es sind durch diese eine Menge von zweckmäfsigeu Einrichtungen zum Nutzen und für die Bequemlichkeit der Badegäste binnen wenigen Jahren getroffen worden; die reichhaltigsten Quellen sind unter der Leitung des Herrn Oberbergrath Schapper auf eine äufserst zweckmäfsige Weise gefafst und mit Anlagen und Verschönerungen umgeben worden, so dafs man diesen früher unbedeutenden Ort, der sich in Kurzem denselben ausgezeichneten Ruf, wie Kissingen, erwerben wird, vor dem es viele Vorzüge durch seine Lage besitzt, nicht mehr wiedererkennt.

Bei Vergleichung der Ergebnisse der Analyse der Sodener Wasser mit den Quellen in Kissingen und Homburg *) ergibt sich sogleich, dafs diese letzteren ihren Bestandtheilen und, die Erfahrung hat darüber schon entschieden, ihrer Wirksamkeit nach, sich in Soden vereinigt vorfinden. Die Sodener Wasser enthalten zwar kein Chlorcalcium (salzsaure Kalkerde) oder Chlormagnesium (salzsaure Bittererde), allein sie sind dafür reicher an Chlornatrium, was die medizinischen Wirkungen der genannten Salze besitzt. Der Gehalt dieser Quellen, sowohl an fixen als an gasförmigen Bestandtheilen,

*) Annal. d. Pharm. Bd. XVIII. S. 276.

Digitized by Google

ist merkwürdiger Weise so abweichend, dafs der Arzt für jeden Organismus, für den reizbaren und schwächern sowohl, als für den stärksten, in einer dieser Quellen ein zuträgliches und wirksames Heilmittel zu seiner Verfügung hat.

Bei einem jeden dieser Wasser wurde der Kohlensäuregehalt in zwei, bei manchen in drei verschiedenen Portionen oder Raumtheilen Wasser ausgemittelt. In den Fällen nämlich, wo sich in zwei Bestimmungen bemerkliche Differenzen ergaben, wurde eine dritte Bestimmung mit einer neuen Portion Wasser vorgenommen. Die folgenden Angaben sind das Mittel dieser Analysen: *)

Die Quelle No. III A. enthält in 1 ℔ zu 16 Unzen							35,9	Cubikzoll Darmstädt. Maas, freie Kohlens.
„	„	„	VI C.	„	„	„	„	36,4
„	„	„	VI B.	„	„	„	„	40
„	„	„	VI A.	„	„	„	„	48,96
„	„	„	XVIII	„	„	„	„	42,88
„	„	„	XIX	„	„	„	„	49,24

Nach diesen Bestimmungen enthalten alle diese Wasser ein gröfseres Volumen Kohlensäure, als sie bei gewöhnlichem Luftdrucke aufzunehmen vermögen, was sich nach den bekannten Gesetzen der Absorption der Gase durch Flüssigkeiten genügend erklärt. Wie man weifs, absorbirt 1 Volumen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, etwas über sein gleiches Volumen an kohlensaurem Gas, 32 Cubikzoll Wasser nehmen, genau ausgedrückt, 34,92 Cubikzoll Kohlensäure auf. Dieses Volumen Kohlensäure bleibt aber stets dasselbe, welches auch der Druck seyn mag, den man darauf lasten läfst. Wenn nun das Gas, was 32 Cubikzoll Wasser, bei einem Druck von zwei oder drei Atmosphären bis zur Sättigung absorbirt haben, bei gewöhnlichem Luftdruck abgeschieden und gemessen wird, so findet sich natürlicherweise, dafs 1 ℔ Was-

*) Die angewandte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure habe ich in dem Handwörterbuch der Chemie, was ich mit Prof. Poggendorff herausgebe, S. 353 ausführlich beschrieben.

Digitized by Google

ser bei doppeltem Luftdruck gesättigt, zweimal 34,92, also 69,84 Cubikzoll Kohlensäure bei gewöhnlichem Luftdruck enthält, eben weil diese 69,84 Cubikzoll Gas bei doppeltem Druck sich auf die Hälfte, also auf 34,92 Cubikzoll, mithin auf das Gasvolumen vermindern, was von 1 Vol. Wasser aufgenommen werden kann.

Es ist nun eine evidente Thatsache, dafs die Quellen in Soden eine gröfsere Menge von Gas entwickeln, als das Wasser aufzunehmen, oder zu absorbiren vermag. Dieses Gas, was durch das Wasser streicht, ist, wie ein directer Versuch gezeigt hat, reine Kohlensäure, ohne Beimischung von Luft oder Stickgas. Das Wasser mufs demnach unter allen Umständen mit Kohlensäure gesättigt seyn, d. h. es mufs sich in einem Zustande befinden, wo es aufhört, bei gewöhnlichem Luftdruck Kohlensäure aufzunehmen. Denkt man sich den entgegengesetzten Fall: dafs nämlich das Wasser noch Absorptionsfähigkeit besäfse, also nur zum Theil gesättiget sey, so würde folgende Erscheinung eintreten. Eine Gasblase würde auf ihrem Wege von dem Boden nach der Oberfläche der Quelle hin mit Wasserschichten in Berührung kommen, welche in jedem Zeitmomente Theile des Gases sich mit Begierde aneignen, absorbiren, die Gasblase würde mithin unaufhörlich kleiner werden; ehe sie die Oberfläche erreichte, würde sie verschwunden seyn. Die oberflächlichste Beobachtung zeigt aber das Gegentheil. Die Gasblase vergröfsert sich von dem Boden an, bis zum Spiegel der Quelle, an der Oberfläche angekommen, hat sie das Maximum ihrer Vergrösserung erreicht. Die Ursache dieser Erscheinung ist einleuchtend. Auf dem Boden der Quelle lastet auf der sich entwickelnden Gasblase ein höherer Druck als wie an der Oberfläche. Auf der Oberfläche ist dieser Druck das Gewicht der Atmosphäre, auf dem Boden addirt sich hierzu noch das ganze Gewicht der Wassersäule von der Höhe (oder Tiefe) des

Digitized by Google

Brunnens; in demselben Verhältnifs als die Gasblase in die Höhe steigt, vermindert sich dieser höhere Druck, und eine Folge davon ist, dafs sich ihr Volumen vergröfsert. Wenn nun die Tiefe des Brunnens, oder wenn man will, die Höhe der Wassersäule 16 Fufs beträgt, was eine halbe Atmosphäre ausmacht, wenn ferner soviel freie Kohlensäure vorhanden ist, als das Wasser aufzunehmen vermag, so sättigt sich das Wasser mit kohlensaurem Gas, was einem Druck von anderthalb Atmosphären unterliegt und 1 ℔ von diesem Wasser wird bei gewöhnlichem Luftdruck gemessen $1\frac{1}{2} \times 34{,}92$ nämlich 52,38 Cubikzolle Kohlensäure enthalten, von welcher, an der Oberfläche angekommen, wo sich der Druck vermindert hat, eine gewisse Menge unaufhörlich abdunstet und für den Gebrauch verloren geht. Es geht aus diesen Betrachtungen, deren Richtigkeit auf wohlbegründeten physikalischen Gesetzen beruht, hervor, dafs die Quelle No. XIX. und No. VI. A., ganz abgesehen von der Höhe der Fassung, unter einem höhern Druck sich mit Gas gesättigt haben, als die anderen, oder dafs die Menge von kohlensaurem Gas, die sich in den letzteren entwickelt, nicht in jedem Zeittheilchen hinreicht, um bei constantem Druck das Wasser zu sättigen. Es ergibt sich ferner daraus, wie unvollkommen und ungenau die gewöhnlichen Mittel sind, deren man sich bedient, um den Kohlensäuregehalt der Säuerlinge zu bestimmen: Denn dieser Gehalt mufs der Natur der Sache nach im Durchschnitt, um die Hälfte mehr betragen, als man in der That gefunden hat.

Ich bin weit entfernt, die Wahrheitsliebe oder Genauigkeit der Analytiker in Zweifel zu ziehen, die sich gewöhnlich mit dieser Art von Bestimmungen abgeben, denn ihr Irrthum beruht auf derselben Fehlerquelle, welche den bekannten so aufserordentlichen Unterschied in der Wirksamkeit der gashaltigen Wasser, an der Quelle, oder aus Krügen getrunken, bedingt.

Digitized by Google

Es ist eine allgemein bekannte Erfahrung, dafs eine poröse Substanz, Zucker z. B. in ein Glas mit Sauerwasser geschüttet, ein starkes Aufbrausen verursacht, was von Entwikkelung und Entweichung von Kohlensäure herrührt, dafs ein zum Theil mit gashaltigem Wasser gefüllter Krug nach heftigem Umschütteln, den aufgesetzten Korkstöpsel heraustreibt, dafs ein mit moussirendem Wein gefülltes Glas, wenn mit der Hand ein starker Schlag auf die Oeffnung geführt wird, ein Aufschäumen zeigt. In allen diesen Fällen ist die in den Poren des Zuckers enthaltene Luft, oder die Luft in dem Krug, welche bei dem Schütteln sich mit dem Wasser mengt, oder die Luft, welche durch den Schlag in den Wein getrieben wird, die Ursache dieser Deplacirung der Kohlensäure, ein Theil von dem Volumen der Luft nimmt nämlich ihre Stelle ein. Aus den mit aller Umsicht und Genauigkeit von Henry und de Saussure angestellten Versuchen weifs man, dafs die Volumina dieser sich hier vertretenden Gase äufserst ungleich sind, für jeden Cubikzoll Luft, den das Wasser aufnimmt, wird nämlich bei weitem mehr als ein Cubikzoll Kohlensäure ausgetrieben. Diese Physiker fanden, dafs für 1 Kubikzoll aufgenommene Luft, 20 Kubikzolle Kohlensäure abgeschieden werden, dafs man 20 Kubikzoll Kohlensäure mit dem Wasser verbinden mufs, um 1 Kubikzoll atmosphärischer Luft, die darin gelöst ist, zu ersetzen. Bei dem Füllen der Krüge auf die gewöhnliche Weise geht dasselbe vor, wie bei dem Schütteln eines halbgefüllten Kruges; der Krug ist mit Luft angefüllt, die bei dem Eintreten des Wassers gewaltsam herausgetrieben wird und sich mit dem Wasser mengt, ein Theil davon wird von dem Wasser aufgenommen; für jeden Cubikzoll der aufgelösten Luft wird aber das Wasser um 20 Cubikzoll Kohlensäure ärmer. — Ich habe mir die Mühe genommen, den Kohlensäuregehalt des in Krügen gefüllten Wassers von der Quelle No. XIX. und VI. C., wie er sich in

Digitized by Google

Krügen vorfand, welche Herr Oberbergrath Schapper die Güte hatte, mir auf meinen Wunsch auf die gewöhnliche Weise füllen zu lassen und hierherzusenden. Das Wasser der Quelle No. XIX. enthielt nur 27, das der Quelle No. VI A. nur 20 Cubikzoll Kohlensäure. Das an Kohlensäure so reiche Selterser Wasser enthielt nach früheren Versuchen in einem Pfunde nur 26, der Kissinger Ragozy nur 19½ Cubikzoll desselben Gases. Ein Glas Wasser an den Quellen geschöpft, enthält also im Durchschnitt doppelt so viel Kohlensäure, als das aus Krügen getrunkene, und in diesem Verhältnifs mag bei den meisten Individuen die Leichtverdaulichkeit derselben zu und abnehmen. Man wird aus diesen Erfahrungen entnehmen, in welchem Grade die Qualität dieser Mineralwasser, durch eine rationellere Füllungsweise verbessert werden kann.

Dieselbe Ursache, nämlich Absorption der atmosphärischen Luft, bedingt eine zweite Verschiedenheit des an der Quelle, oder aus Krügen getrunkenen Wassers, sie veranlafst nämlich eine Abscheidung alles Eisengehaltes, auf dessen Vorhandenseyn in einem salinischen Wasser mit Recht ein so hoher Werth gelegt wird. Der Sauerstoff dieser Luft tritt nämlich in ganz kurzer Zeit an das aufgelöste Eisenoxydul, was dadurch in Eisenoxyd übergeht und absolut unlöslich wird. Das klarste Sodener Wasser setzt in 24 Stunden alles Eisen in Gestalt eines gelben Ochers ab, und verliert damit die medizinischen Wirkungen, die es an der Quelle besafs, welche dem Eisenoxydul angehörten.

Das Verfahren der Analyse war bei allen untersuchten Wassern, da sie einerlei Bestandtheile, obwohl in ungleichen Verhältnissen, enthielten, das nämliche. Es zerfiel in die Analyse der, in reinem Wasser unlöslichen Salze (welche bei fortgesetztem Sieden nach dem Austreiben der Kohlensäure, sich niederschlagen) und in die Scheidung und Trennung der in Wasser löslichen Salze. Kohlensaurer Kalk, Bittererde,

Digitized by Google

Eisenoxydul, Thonerde, Kieselerde und Manganoxydul schlagen sich beim Sieden nieder; Kochsalz, schwefelsaurer Kalk, Chlorkalium, Lithion blieben aufgelöst. Die Kieselerde blieb bei der Wiederauflösung der gefällten Salze in einer Säure nach dem Abdampfen zur Trockne und Wiederaufnahme in Wasser, unlöslich zurück; Eisen, Thonerde, Kalk und Bittererde blieben in der Lösung. Das Eisen und die Thonerde wurden durch Ammoniak von dem Kalk und der Bittererde, die beiden letzteren durch kleesaures Ammoniak von einander geschieden; die Bittererde wurde als reine Bittererde oder als phosphorsaure Bittererde-Ammoniak bestimmt. Das in dem gekochten Wasser aufgelöste Chlorkalium wurde von dem Chlornatrium (Kochsalz) durch Platinchlorid geschieden, der Kalk, als kleesaurer Kalk, die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Bei allen Bestimmungen wurden zwei bis drei zuverlässige Controlen angewendet, so dafs bei künftigen Untersuchungen, Abweichungen, selbst wenn sie nur $\frac{1}{1000}$ von einem der Bestandtheile betragen, mit der gröfsten Gewifsheit bemerkbar und bestimmbar sind.

Die Sodener Quellen enthalten ohne Ausnahme *Brom*, *Mangan* und sind verhältnifsmäfsig reich an *Lithion*. Das Brom gab sich nach dem gewöhnlichen Verfahren durch die feuergelbe Farbe, welche Stärke nach der Vermischung der concentrirten Wassers mit Chlorauflösung annahm, zu erkennen. Es ist mir selbst gelungen, aus der Mutterlauge der Quelle VI. C., von welchem Wasser Hr. Oberbergrath Schapper die Güte hatte, 100 ℔ an Ort und Stelle abdampfen zu lassen, Brom in nicht unbeträchtlicher Menge, in Substanz darzustellen. Nach einer approximativen Bestimmung enthält das Wasser $\frac{1}{00000}$ seines Gewichtes an diesem Elemente. Die genauesten Entdeckungsmittel liefsen die Gegenwart von Jod nicht erkennen.

Aus der Mutterlauge aller dieser Wasser erhielt man

Digitized by Google

nach Entfernung aller Erdsalze, durch phosphorsaures Natron-Ammoniak, sehr wohl krystallisirtes phosphorsaures Lithion-Natron, mit allen diesen seltenen Bestandtheil characterisirenden Eigenschaften. Das Mangan ist in dem, in der Luft sich bildenden Eisenniederschlage enthalten, seine Gegenwart konnte durch das Löthrohr durch die bekannte amethystrothe Färbung der Boraxperle erkannt, seine Menge, der Kleinheit wegen aber nicht bestimmt werden. Dieser Eisenniederschlag enthielt aufserdem noch nachweisbare Spuren von Quell- und Quellsatzsäure.

Die Verschiedenheit der von mir erhaltenen Resultate, mit den früheren Analysen, beweist auf eine unzweideutige Weise, wie sehr diese Quellen, durch die neuen, mit einer so tiefen und richtigen Kenntnifs der Natur und des Ursprungs derselben ausgeführten Fassungen gewonnen haben.

Die Analyse der Quelle No. XIX, und zwar die Bestimmung der fixen Bestandtheile, bezieht sich auf das vor der neuen Fassung daraus entnommene Wasser; der angegebene Kohlensäuregehalt hingegen ist in dem Wasser vorhanden, so wie es aus dem Aufsteigerohr der neuen Fassung ausfliefst.

Digitized by Google

Tabelle

über den Kohlensäuregehalt der Sodener Mineralquellen.

Quelle	100 Grammen des Wassers enthalten:				100 C. Ctmtr. Wasser enthalten:		Temperat. der Quelle.
	in Gewicht ausgedrückt:			frei in C. Ctmtr. ausgedrückt bei 0°; 28"; trocken	trockene	Kohlens.:	
	im Ganzen	gebunden	frei		bei 0°; 28"	b. d. Temp. der Quelle	
No. VI C. . . .	0,28078	0,06926	0,21151	106,838	108,14	113,71	13,75°
No. VI A. . . .	0,30245	0,01858	0,28386	143,383	144,98	153,06	15°,0
No. XVIII. . . .	0,30935	0,05829	0,25105	126,809	128,19	134,07	12°,25
No. VI B. . . .	0,28491	0,05010	0,23480	118,602	119,52	125,56	13°,5
No. XIX. . . .	0,34394	0,05258	0,29136	147,166	148,21	153,89	10°,5
No. III.	0,25218	0,04476	0,20741	104,768	105,10	112,19	18°,0

Tabelle

über den Gehalt der Mineralquellen Sodens an fixen und flüchtigen Bestandtheilen.

a) in 100 Theilen:

Nach ihrer Reichhaltigkeit an fixen Bestandtheilen geordnet.

Bestandtheile:	Quelle VI C.	Quelle VI A.	Quelle XVIII.	Quelle VI B.	Quelle XIX.	Quelle III.
Chlornatrium	1,47466	1,35549	1,23114	1,00732	0,68634	0,34028
Chlorkalium	0,03700	0,03295	0,02659	0,03386	0,00866	0,01690
Schwefelsaurer Kalk	0,01097	0,01280	0,01080	0,00792	0,00417	0,00335
Kohlensaurer Kalk	0,12638	0,01920	0,10899	0,09367	0,08354	0,05832
Kohlensaure Bittererde . . .	0,02434	0,01677	0,01852	0,01563	0,02912	0,03431
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00374	0,00394	0,00282	0,00282	0,00264	0,00398
Thonerde	0,00051	0,00077	0,00051	0,00051	0,00124	0,00003
Kieselerde	0,00393	0,00284	0,00347	0,00281	0,00350	0,00302
Brom, Lithion, Mangan, Quell- und Quellsatz-Säure, Spuren.	—	—	—	—	—	—
Summa =	1,68353	1,44476	1,40284	1,16454	0,81891	0,46019
Spec. Gew. des Wassers b. 16° C. =	1,01292	1,01118	1,01089	1,00778	1,00711	1,00323

b) in einem Pfunde = 16 Unzen = 7680 Gran:

Bestandtheile:	Quelle VI C.	Quelle VI A.	Quelle XVIII.	Quelle VI B.	Quelle XIX.	Quelle III.
	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran	Gran
Chlornatrium	112,2542	104,1016	94,5514	77,3621	52,7160	26,1335
Chlorkalium	2,8424	2,5305	2,0421	2,6004	0,6651	1,2979
Schwefelsaurer Kalk	0,8425	0,9830	0,8294	0,6082	0,3202	0,2573
Kohlensaurer Kalk	9,7059	8,3865	8,3705	7,1938	6,4158	4,4789
Kohlensaure Bittererde . . .	1,8693	1,2879	1,4246	1,2004	2,2364	2,6350
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,2876	0,3032	0,2168	0,2168	0,1390	0,3055
Thonerde	0,0392	0,0591	0,0392	0,0392	0,0952	0,0029
Kieselerde	0,3018	0,3018	0,3148	0,2158	0,2688	0,2319
Brom, Lithion, Mangan, Quell- und Quellsatz-Säure, Spuren.	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure, freie	16,2444	21,8010	19,2809	18,0331	22,3762	15,3296
Summa =	144,3873	139,7546	127,0697	107,4698	85,2327	50,6725

Ueber einige Gegenstände der thierischen Chemie;

von Dr. *Julius Vogel.*

Werfen wir einen Blick auf die grofsen Fortschritte, welche die organische Chemie in der jüngst vergangenen Zeit gemacht hat, auf die vielen neuen Entdeckungen, womit sie in den letzten Jahren bereichert wurde, auf die Genauigkeit, womit eine Menge organischer Stoffe ihrer Zusammensetzung nach bestimmt und ihren Eigenschaften nach erforscht worden sind, so mufs es jeden aufmerksamen Beobachter befremden, dafs gerade die Thierchemie, derjenige Theil der organischen Verbindungen, welcher die Hauptrolle im menschlichen und thierischen Körper spielt, bisher auffallend vernachläfsigt wurde.

Das Eiweifs, der Faserstoff, der Farbestoff des Blutes, der Käsestoff, der Leim, und die Theile, aus welchen dieser gezogen wird und eine Menge anderer Materien des thierischen Körpers sind kaum ihren Haupteigenschaften nach bekannt, nur von wenigen derselben, die chemische Zusammensetzung erforscht, fast von keinen die Verbindungen, welche sie eingehen, die Veränderungen, welche sie durch den Einflufs anderer Stoffe erleiden, genauer bestimmt. Eine Menge Namen begegnen uns hier, wie Osmazom, Schleim, thierischer Extractivstoff u. dgl., mit denen kaum Jemand einen bestimmten Begriff verbindet, als ebenso viele neckende Kobolde und Irrlichter, die den Wanderer auf diesem Gebiete nur irre führen, ohne ihm den Weg zu erhellen.

Es fehlt nicht an einzelnen trefflichen Arbeiten über einzelne Theile dieses Gebietes, ich erinnere an die umfassende Arbeit der Herren Professoren Liebig und Wöhler über die Harnsäure, an die zahlreichen Untersuchungen von

Digitized by Google

Mulder über Eiweifs, Faserstoff, Leim u. s. w., aber sie stehen bis jetzt noch vereinzelt da, noch fehlt die Verknüpfung der einzelnen Thatsachen unter einander, man vermifst den so wünschenswerthen praktischen Einflufs auf die Kenntnifs der Vorgänge im Organismus.

Und doch ist das genauere Studium dieser Verbindungen für die Physiologie wie für die praktische Medizin von der gröfsten Wichtigkeit. Wie ist eine genaue Kenntnifs des Blutes möglich ohne vorhergehende Erforschung der dasselbe konstituirenden Materien, wie eine klare Ansicht von dem Wesen der Verdauung ohne Kenntnifs der Bestandtheile unserer Nahrungsmittel und des chemischen Verhaltens derselben? Wie will man sich Rechenschaft geben von der Veränderung des Urins in Krankheiten ohne eine genaue Kenntnifs von den Bestandtheilen desselben im normalen Zustande und den Veränderungen, welche dieselben durch gewisse Einflüsse erleiden?

Freilich stellen sich den Untersuchungen dieser Stoffe eigenthümliche Schwierigkeiten entgegen. Viele von ihnen krystallisiren nicht und lassen sich nur sehr schwer rein erhalten; ihre wahre Zusammensetzung, ihr Atomgewicht ist schwieriger auszumitteln, als bei vielen anderen Substanzen, sie sind meist sehr zusammengesetzt, daher geringe Beobachtungsfehler bei den Analysen derselben viel gröfsere Fehler bedingen, als anderswo. Diese und ähnliche Gründe waren es wahrscheinlich, welche die Chemiker bisher abgehalten haben, sich mehr mit den thierischen Materien zu beschäftigen.

Bei der Schwierigkeit dieser Gegenstände, bei ihrer Wichtigkeit für Physiologie und Medizin mufs aber jeder Beitrag zur näheren Kenntnifs derselben erwünscht seyn, wenn er auch nur fragmentarisch erscheinen sollte.

In diesem Sinne gebe ich im Folgenden die Resultate meiner Arbeiten über einige thierische Stoffe, die ich alle im

Digitized by Google

Laboratorium des Hrn. Prof. Liebig anstellte, wobei ich mit Vergnügen anerkenne, dafs ich mich fast in allen Punkten seines gütigen Rathes zu erfreuen hatte. Sie machen nicht auf Vollständigkeit Anspruch: genöthigt, diese Arbeiten jetzt für längere Zeit zu unterbrechen, bin ich nicht im Stande, manche Lücken auszufüllen und mufs vieles noch Wünschenswerthe, Untersuchungen der Verbindungen, Bestimmungen des Atomgewichts, der Zersetzungsprodukte u. s. w. für spätere Zeiten aufschieben.

Ich werde im Verlaufe der Darstellung öfters Gelegenheit haben, auf Herrn Mulder's Arbeiten über dieselben Gegenstände zurückzukommen; seine Resultate stimmen meist sehr nahe mit den meinigen überein; wo ich von ihm abweiche, ist es wenigstens nicht ohne gute Gründe und sorgfältige Prüfung geschehen.

1. *Thierisches Eiweifs.*

Mehrmals wurde versucht, die Elementarzusammensetzung des Eiweifses zu bestimmen; es wurde analysirt von Gay-Lussac, Thenard, Michaelis, Prout und neuerlich von Hrn. Mulder, dessen Arbeit bei weitem die genaueste, zuverlässigste ist.

Es schien mir wünschenswerth, die von ihm gefundene Zusammensetzung durch neue Analysen zu bestätigen.

Ich wählte das Eiweifs von Eiern, weil man es am leichtesten in gröfserer Menge rein erhalten kann, und zwar durch Hitze coagulirtes Eiweifs, weil sich diefs leichter durch Auswaschen mit Wasser von den beigemengten auflöslichen Salzen befreien läfst, als flüssiges.

Das Weifse von hartgekochten Hühnereiern wurde sorgfältig von dem äufseren Häutchen und etwa anhängenden Theilen des Dotters gereinigt, in kleine Stücke zerschnitten und mehrere Tage lang mit Wasser ausgewaschen, bis dieses

Digitized by Google

Nichts mehr auszog. Es wurde dann zwischen Fliefspapier bei gewöhnlicher Zimmerwärme getrocknet; nach einigen Tagen war es hart, spröde geworden, blafsgelb, durchscheinend, ja fast durchsichtig, dem Aussehen nach arabischem Gummi vollkommen ähnlich, es knirschte zwischen den Zähnen, und weichte in Wasser nur langsam wieder auf. Durch das Trocknen hatte es gegen 90 pCt. an Gewicht verloren. Es wurde nun zu feinem Pulver zerrieben und im Wasserbad bei einer Temperatur von 100° C. noch weiter ausgetrocknet. Dieſs wurde natürlich vor jeder Analyse wiederholt, um das hygroskopische Wasser zu entfernen.

Das so getrocknete und gepulverte Eiweifs wurde mehrmals mit Aether digerirt, um alles Fett daraus zu entfernen.

Um die Menge der unorganischen Bestandtheile zu bestimmen, welche mit dem Eiweifs verbunden sind, wurde von dem getrockneten und fein gepulverten Eiweifs im Platintiegel eingeäschert, was sich nur mit grofser Mühe bewerkstelligen läfst.

1,2636 Gr. hinterliefsen 0,0295 Gr. Asche, was genau 2⅓ pCt. des trocknen Eiweifses beträgt. Diese Asche bestand gröfstentheils aus phosphorsaurem Kalk und etwas schwefelsaurem Kalk.

Andere fanden eine etwas verschiedene Menge von Asche, Berzelius 1,8 pCt., Mulder 4,12 pCt.; die Menge der unorganischen Bestandtheile des Eiweifses scheint also nicht immer gleich zu seyn.

Solchen, welche diese Versuche wiederholen, möchte ich rathen, die Einäscherung nicht im Platintiegel vorzunehmen, weil die Phosphorsäure durch die gleichzeitig anwesende Kohle beim Glühen leicht zu Phosphor reduzirt wird und dadurch der Tiegel verdorben werden kann. Man bedient sich daher passender eines Porzellanschälchens, auch ist es vortheilhaft von Zeit zu Zeit während des Glühens einige Tro-

Digitized by Google

pfen concentrirte Salpetersäure, oder etwas salpetersaures Ammoniak zuzusetzen, um die sonst sehr schwierige Verbrennung zu befördern. Dieſs muſs aber sehr vorsichtig geschehen, weil aufserdem durch die eintretende Verpuffung leicht kleine Mengen der Asche herausgeschleudert werden und verloren gehen.

Das auf die erwähnte Weise dargestellte, vom Fett befreite Eiweifs wurde nach Liebig's Methode mit Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,2742 Gr. Eiweifs gaben 0,508 Gr. Kohlensäure und 0,1785 Gr. Wasser.

Da diese Analyse, mit Mulder's Resultaten verglichen, etwas zu wenig Kohlensäure gab, und dieser angegeben hatte, dafs das Eiweifs mit Kupferoxyd nicht vollständig verbrennt, so wurde eine andere Portion mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Hierbei gaben:

II. 0,4078 Gr. Eiweifs 0,779 Gr. Kohlensäure und 0,2645 Gr. Wasser.

Der Stickstoffgehalt wurde nach der von Hrn. Prof. Liebig angegebenen Methode auf indirekte Weise gefunden, indem man das relative Verhältnifs des Stickgases zur entwickelten Kohlensäure festsetzte. Da die erste Analyse eine Abweichung von Hrn. Mulder's Resultaten ergab, so wurde hierauf besondere Mühe verwandt, um das Resultat so genau als möglich zu erhalten, und recht viele Versuche angestellt.

Bei jedem einzelnen der Versuche wurde vom entwickeltes Gas zu Anfang und zu Ende eine Probe genommen und mit atmosphärischer Luft gemischt: es zeigte sich niemals auch nur die geringste Spur salpetriger Säure und es bildete sich also kein Stickstoffoxyd.

I. 9 Röhren Gasgemenge gaben im Durchschnitt das Verhältnifs des Stickgases zur Kohlensäure genau wie 1 : 7.

II. 4 Röhren ergaben ein Verhältnifs von 1 : 7,21.

Digitized by Google

III. In 14 Röhren war das mittlere Verhältnifs wie 1 : 7,24.

Da man indefs nicht sicher seyn kann, ob das Eiweifs, welches man auf diese Weise erhält, wirklich ein chemisch reiner Körper ist, so sah ich mich nach einer anderen Methode um, es so rein als möglich darzustellen. Die folgende schien das Gewünschte zu leisten.

Eiweifs von gekochten Hühnereiern mit Wasser wohl ausgewaschen, wurde in verdünnter Kalilauge aufgelöst. Es löste sich leicht. Die filtrirte Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt, und dadurch das Eiweifs als ein zartes Magma von rein weifser Farbe niedergeschlagen. Die Masse wurde auf ein Filtrum gebracht und mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirte und, auf dem Platinbleche verdampft, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterliefs. Diefs Auswaschen erfordert ziemlich lange Zeit: man erleichtert sich die Arbeit, wenn man die Masse manchmal mit destillirtem Wasser anrührt und damit einige Zeit digerirt.

Das ausgewaschene Eiweifs wurde im Wasserbade bei 100° getrocknet.

Das so dargestellte Eiweifs enthält keine Schwefelsäure mehr; beim Verbrennen mit Kupferoxyd entwickelt sich keine Spur schwefliger Säure, von der sich doch schon die geringste Menge durch den Geruch wahrnehmen läfst.

Es lieferte auf die oben angegebene Weise verbrannt, Stickstoff und Kohlensäure im Verhältnifs von 1 : 7,32, drei Röhren unter 7 gaben genau dieses Verhältnifs.

Um die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu bestimmen, wurde es mit Kupferoxyd verbrannt; Hr. Gundelach hatte die Güte diefs zu thun.

I. 0,439 Gr. Eiweifs gaben 0,8042 Gr. Kohlensäure und 0,2787 Gr. Wasser.

Digitized by Google

Diefs ist etwas zu wenig Kohlensäure, wovon wir uns den Grund wohl erklären können. Am Ende der Analyse nämlich hatte sich der hintere Theil der Verbrennungsröhre verstopft, so dafs die noch in der Röhre befindliche geringe Menge von Kohlensäure nicht auf die gewöhnliche Weise durch Einziehen von Luft in den Kaliapparat getrieben werden konnte, und also verloren ging.

II. Bei einer zweiten Analyse mit Kupferoxyd gaben 0,4479 Gr. Eiweifs, 0,840 Gr. Kohlensäure und 0,273 Gr. Wasser.

Berechnen wir nun aus diesen verschiedenen Analysen die Menge der einzelnen Elementarbestandtheile des Eiweifses nach Procenten, so erhalten wir Folgendes;

			Eiweifs in Kali gelöst und durch Schwefels. gefällt.	
	I.	II.	I. b.	II. b.
Kohlenstoff	51,228	52,817	50,654	51,856
Wasserstoff	7,232	7,206	7,055	6,766
Stickstoff*)	16,465	16,970	16,022	16,403
Sauerstoff	22,745	20,677	23,939?	22,645?
Asche	2,330	2,330	2,330?	2,330?
	100,000	100,000	100,000	100,000.

Bei dem durch Kali und Schwefelsäure dargestellten Eiweifs konnte ich aus Mangel an Substanz nicht bestimmen, *wieviel* es Asche hinterläfst; es bleibt aber nach dem Verbrennen eine geringe Menge einer weifsen Asche zurück.

Aus den angeführten Analysen geht aber hervor, dafs diefs nach beiden Methoden dargestellte Eiweifs dieselbe chemische Zusammensetzung hat: die Resultate der Analysen I und II b. stimmen wenigstens sehr nahe überein.

Ebenso kommen diese Resultate, den Stickstoffgehalt aus-

*) Das Verhältnifs von 1 : 7,21 angenommen.

Digitized by Google

genommen, sehr nahe mit den Ergebnissen von Hrn. Mulder's Analysen überein. *)

Mulder hat aus seinen Analysen eine Formel für das Eiweifs berechnet, sie heifst:

C 400 H 620 N 100 O 120 S 1 P 1.

Es möchte diefs aber noch zu früh seyn; ich halte es für besser, damit noch zu warten, bis wir das wahre Atomgewicht und die Zersetzungsprodukte dieses Körpers genauer kennen.

Ich habe auch, wie Mulder, ein Kupfersalz des Eiweifses dargestellt. Es wurde auf folgende Weise erhalten:

Flüssiges Eiweifs von Hühnereiern wurde mit destillirtem Wasser vermischt und filtrirt. Das Filtrat mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt gab einen hellblaugrünen Niederschlag, der auf ein Filtrum geworfen und so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurde, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr gebläut wurde. Man verliert zwar durch dieses lange Auswaschen etwas von dem Niederschlag, weil er nicht ganz in Wasser unauflöslich ist, erhält ihn aber um so reiner. Er wurde bei 100° C. im Wasserbade getrocknet und fein gepulvert.

Dieses Produkt ist nicht, wie Mitscherlich angibt, eine Verbindung von basisch schwefelsaurem Kupferoxyd mit Eiweifs, sondern, wie schon Mulder fand, ein Eiweifssalz des Kupferoxyds, ein Kupferalbuminat. Es enthält, wohl ausgewaschen, keine Schwefelsäure; denn, wenn es in Salpeter-

*) Mulder giebt die Zusammensetzung des Eiweifses an: C 54,48. H 7,01. N 15,70. O 22,00. S u. P 0,81. Das unmittelbare Resultat seiner Analyse ist aber C 52,43 H 6,73 N 15,30 O 21,42 Asche 4,12. Die obige Formel ist dadurch entstanden, dafs er statt 4,12 pCt. unorganischer Bestandtheile nur 0,81 pCt., als die im Eiweifs enthaltene Menge von Schwefel und Phosphor für constant annahm.

Digitized by Google

säure gekocht wird, entsteht durch salpetersauren Baryt kaum eine Spur eines Niederschlags und beim Verbrennen mit Kupferoxyd entwickelt sich keine schweflige Säure.

Um zu wissen, ob diese Substanz das Eiweifs in unverändertem Zustande enthält, wurde untersucht, in welchem Verhältnifs der Kohlenstoff und Stickstoff in dieser Verbindung enthalten ist. Sie wurde mit Kupferoxyd nach der öfter erwähnten Methode verbrannt.

I. 9 Röhren ergaben das durchschnittliche Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 7.

II. 14 Röhren ergaben ein Verhältnifs wie 1 : 7,33.

Es geht also daraus hervor, dafs das Eiweifs unverändert in diese Verbindung mit Kupferoxyd eingeht.

Die Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Eiweifses sind sehr mannigfaltig, aber bisher mit wenigen Ausnahmen nur sehr oberflächlich, meist blos den Reactionen nach bekannt.

Säuren scheinen je nach ihrer Concentration und nach der dabei angewandten Temperatur mit dem Eiweifs sehr verschiedene Produkte zu bilden. So z. B. die Salzsäure.

Wird viel Eiweifs mit concentrirter Salzsäure gekocht, so erhält man eine schmutzig weifse Masse; die überstehende Flüssigkeit ist braun, trübe und enthält organische Materie aufgelöst.

Wenig Eiweifs mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure gekocht, löst sich vollständig. Die Auflösung nimmt beim Erhitzen allmählig eine schöne Lilafarbe an: durch Zusatz von Wasser erhält man einen weifsen Niederschlag.

Wird Eiweifs mit einer Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser bei einer Temperatur von 70—80° längere Zeit digerirt; so erhält man eine dunkelbraune aber klare Flüssigkeit, unaufgelöste Stücke Eiweifs haben ebenfalls eine dunkelbraune Farbe und eine gallertartige Beschaffenheit angenommen.

Digitized by Google

Läfst man eine noch mehr verdünnte Säure auf Eiweifs wirken, so erreicht man eine Mischung, wo letzteres mit unveränderter Farbe und vielleicht auch mit unveränderter Zusammensetzung aufgelöst wird. Diese Auflösung hat grofse Aehnlichkeit mit der Auflösung des Eiweifses durch künstliche Chymification, tritt aber bei einer Temperatur von 60 — 70° erst nach mehreren Tagen ein.

Eine sehr verdünnte Säure, 10 — 15 Tropfen Säure auf 1 Unze Wasser, löst Eiweifs auch bei wochenlanger Einwirkung nicht auf. Sie zieht nur Kalksalze aus dem letzteren aus, ohne dieses selbst auf wahrnehmbare Weise zu verändern.

Man sieht aber aus diesen kurzen Angaben, dafs dieser Gegenstand sehr verwickelt ist und nur durch fortgesetzte mühsame Untersuchungen aufgehellt werden kann.

Durch verdünnte Kalilauge wird das Eiweifs, wie schon erwähnt, unverändert aufgelöst, und durch Säuren daraus niedergeschlagen.

2. *Faserstoff.*

Ich bediente mich zu meinen Untersuchungen des Faserstoffs aus Ochsenblut. Das Blut wurde geschlagen, der in feinen Fasern und Fäden geronnene Faserstoff so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses ungefärbt ablief. Der so gereinigte Faserstoff hat eine bläulichweifse Farbe, wie abgerahmte Milch. Er wurde getrocknet, erst bei gewöhnlicher Zimmerwärme zwischen Fliefspapier, dann bei 100° im Wasserbade, fein gepulvert, mehrmals mit Aether ausgezogen, dann wieder getrocknet.

Um die Menge der Asche zu bestimmen, welche er nach dem Verbrennen hinterläfst, wurde er im Porzellanschälchen verbrannt, und dabei, um das Einäschern zu befördern, vorsichtig concentrirte Salpetersäure zugesetzt.

Digitized by Google

2,9315 Gr. Faserstoff hinterliefsen 0,078 Gr. Asche, was 2,66 pCt. beträgt.

Diese Asche bestand aus phosphorsaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk und einer im Verhältnifs ziemlich bedeutenden Menge Eisenoxyd. Sie löste sich nicht in Wasser, wohl aber in Salzsäure. Die Auflösung gab mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak einen schwarzen Niederschlag, und wurde durch Kaliumeisencyanür stark blau gefärbt. — Durch Ammoniak wurde phosphorsaurer Kalk gefällt; beim Zusatz von Chlorbarium zur sauren Flüssigkeit bildete sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Der auf die oben angegebene Weise gereinigte Faserstoff wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,4205 Faserstoff gaben 0,797 Gr. Kohlensäure und 0,2685 Gr. Wasser.

Der Stickstoff wurde durch die beim Eiweifs angegebene Methode aus seinem Verhältnifs zur Kohlensäure bestimmt.

I. 9 Röhren ergaben das durchschnittliche Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 6,74.

II. 16 Röhren ergaben ein Verhältnifs wie 1 : 6,68.

Nimmt man das Mittel dieser beiden Bestimmungen, so erhält man das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 6,70.

Aus diesen Analysen ergibt sich folgende Zusammensezzung des Faserstoffs nach Procenten:

Kohlenstoff	52,406
Wasserstoff	7,094
Stickstoff	18,120
Sauerstoff	19,720
Asche	2,660
	100,000.

Ich halte es hier eben so wenig für gerathen, wie beim

Eiweifs, aus der procentischen Zusammensetzung eine Formel zu berechnen.

Die Verbindungen des Faserstoffs und seine Zersetzungsprodukte sind noch wenig gekannt.

Wird frischer geronnener Faserstoff im Papinianischen Topfe bei einer Temperatur von 100 — 120° C. mit Wasser gekocht, so löst er sich nach einigen Stunden fast ganz auf. In dieser wässerigen Lösung bewirkt Weingeist keinen Niederschlag, wohl aber Alaunlösung, salpetersaures Quecksilberoxydul und Gerbestoff, auch Chlorwasserstoffsäure. Weder neutrales noch basisch essigsaures Bleioxyd bewirkt eine Fällung. Diese Auflösung enthält keinen Leim, denn selbst wenn sie sehr concentrirt ist, bildet sie beim Erkalten keine Gallerte. Zur Trockne abgedampft stellt sie eine spröde, durchsichtige, dem Gummi ähnliche Masse dar, die sich wieder in warmem Wasser löst. Mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure gekocht, löst sie sich auf und diese Auflösung nimmt dieselbe schöne Lilafarbe an, wie die des frischen Faserstoffs bei ähnlicher Behandlung. Ich konnte sie leider nicht rein genug erhalten, um die Analyse davon zu machen.

Wird Faserstoff mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und zur kochenden Flüssigkeit Manganhyperoxyd gesetzt, so geht eine Zersetzung vor sich; es entwickelt sich ein eigenthümlicher penetranter Geruch, neben dem man noch den Geruch der Ameisensäure wahrnimmt. In der Flüssigkeit ist eine organische Materie aufgelöst, die sich durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt oder Kalk und durch Abdampfen des Filtrates rein erhalten läfst. Ich konnte diese Substanz aber nicht weiter untersuchen.

Auch durch Chlor wird der Faserstoff verändert. In längerer Berührung mit Chlorwasser löste sich der gröfste Theil auf, allmählig aber fiel ein weifses Pulver zu Boden, wahrscheinlich weil sich das Chlorwasser nach und nach zersetzte.

Digitized by Google

3. *Käsestoff.*

Ich wählte zur Darstellung des Käsestoffs die von Berzelius angegebene Methode, wobei man denselben durch verdünnte Säuren aus der Milch abscheidet, da diese ihn am reinsten zu liefern versprach.

Da das in grofser Menge in der Milch enthaltene Fett das Auswaschen und Reinigen des Käsestoffs sehr erschwert, wie ich bei mehreren Versuchen fand, so bediente ich mich der Buttermilch, aus welcher der gröfste Theil der Butter besser und vollständiger, als es durch blofses Abrahmen geschehen kann, entfernt ist.

Die Buttermilch wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, mit der sich der Käsestoff verband und beim Erwärmen als weifses, käsiges Magma niederfiel; die Molken wurden abgeseiht, der schwefelsaure Käsestoff mit destillirtem Wasser zerrührt, damit digerirt und auf einem Filtrum ausgewaschen. Dieſs Verfahren wurde so oft wiederholt, bis das ablaufende Waschwasser auf dem Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterliefs.

Nach dem Auswaschen wurde der schwefelsaure Käsestoff in destillirtem Wasser zertheilt, mit kohlensaurem Baryt angerührt und digerirt, wobei sich die Schwefelsäure mit dem Baryt verbindet und der Käsestoff sich im Wasser löst. Es wurde filtrirt und die wässrige Lösung im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft. Das Abgedampfte stellte eine weifse oder schwach gelbliche, durchsichtige Masse dar, wie arabisches Gummi, dem sie auch darin glich, dafs sie mit wenig Wasser eine schleimige Flüssigkeit bildete. Die trockne Masse wurde gepulvert, mit Aether digerirt, um auch die letzten Spuren von Fett auszuziehen, dann bei 100° getrocknet.

Um die Menge der in diesem gereinigten und getrockneten Käsestoff enthaltenen unorganischen Bestandtheile zu

Digitized by Google

bestimmen, wurde etwas davon in einem Porzellanschälchen verbrannt, und die vollständige Einäscherung durch tropfenweisen Zusatz von concentrirter Salpetersäure befördert.

0,6805 Käsestoff hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,146 Gr. Asche, welche zu einer weifsen Masse mit einem schwachen Stich ins Grünliche schmolz. Diefs gibt die enorme Menge von 21,454 pCt. Asche.

Mit Kupferoxyd verbrannt gab der Käsestoff folgende Resultate:

I. 0,4836 Gr. Substanz gaben 0,2465 Gr. Wasser. Die Bestimmung der Kohlensäure bei diesem Versuche wurde vereitelt, da am Ende der Analyse etwas Kalilauge verloren ging.

II. 0,3552 Gr. Substanz gaben 0,5230 Kohlensäure und 0,1844 Wasser.

III. 0,3802 Käsestoff lieferten 0,567 Gr. Kohlensäure und 0,210 Gr. Wasser.

Der Stickstoffgehalt wurde auf die mehrerwähnte indirekte Weise bestimmt:

I. 6 Röhren gaben als Mittel ein Verhältnifs von Stickstoff zu Kohlensäure wie 1 : 7,49.

II. 15 Röhren gaben ein Verhältnifs wie 1 : 7,51.

Das wahrscheinliche Verhältnifs ist also wie 1 : $7\frac{1}{2}$.

Daraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	—	40,713	41,234
Wasserstoff	5,733	5,778	6,135
Stickstoff	—	12,570	12,720
Sauerstoff	—	19,485	18,457
Asche	—	21,454	21,454
		100,000	100,000.

Digitized by Google

Von der obigen Asche löste sich Nichts in Wasser, sie enthielt also keine alkalischen Salze; dagegen löste sie sich vollständig in Salzsäure unter Aufbrausen.

Aus dieser Auflösung wurde durch Uebersättigung mit Ammoniak phosphorsaurer Kalk in bedeutender Menge gefällt: Die vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit gab mit doppelt oxalsaurem Kali noch einen Niederschlag.

Durch Schwefelsäure entstand in der sauren Lösung ein Niederschlag, der sich in vielem Wasser nur zum Theil löste, und Gypslösung bewirkte gleichfalls einen Niederschlag. Die Asche enthielt also aufser phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk auch kohlensauren Baryt, der jedenfalls bei der Bereitung des Käsestoffs erst hinzugekommen war, wiewohl die mit kohlensaurem Baryt digerirte Flüssigkeit zweimal filtrirt wurde und immer ziemlich hell durch das Filtrum lief.

Defshalb kann die obige Aschenmenge nicht als die normale betrachtet werden, wiewohl diese Verunreinigung durch Baryt in dem Resultat der Analyse nur auf den Kohlenstoffgehalt einen geringen Einfluſs ausüben kann.

Betrachten wir aber die Zusammensetzung des Käsestoffs, ohne auf die Asche Rücksicht zu nehmen, so erhalten wir:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	—	51,86	52,53
Wasserstoff	7,29	7,36	7,82
Stickstoff	—	26,01	16,20
Sauerstoff	—	24,77	23,45
		100,00	100,00.

Nach diesen Angaben des Thatbestandes erlaube ich mir einige kurze Bemerkungen über das Verhältnifs, in welchem diese drei Körper zu einander stehen.

Digitized by Google

Alle drei Substanzen, Eiweifs, Faserstoff und Käsestoff, haben in ihren Eigenschaften sehr vieles Gemeinsame; sie sind alle eines doppelten Zustandes fähig, des aufgelösten und des geronnenen. Hierbei findet nur der Unterschied statt, dafs der Faserstoff von selbst gerinnt, sobald er aus dem Körper kommt, der Käsestoff in seinen geronnenen Zustand durch das sogenannte Lab auf eine bisher noch unbekannte Weise versetzt wird und die Gerinnung des Eiweifses vorzüglich durch Hitze hervorgebracht wird.

Alle drei theilen ferner die Eigenschaft, im geronnenen Zustande beim Kochen mit einem Ueberschufs von concentrirter Salzsäure mit schöner Lilafarbe aufgelöst zu werden, eine Eigenschaft, die sehr wohl benützt werden kann, um sich durch einen einfachen Versuch von der Gegenwart einer dieser Stoffe im geronnenen Zustande zu überzeugen.

Betrachten wir aber die Elementarzusammensetzung dieser 3 Körper, abgesehen von den unorganischen Bestandtheilen, welche beim Verbrennen als Asche zurückbleiben, so finden wir, dafs sie fast genau dieselbe ist. Sie ist die folgende:

	Eiweifs.		Faserstoff.		Käsestoff.
Kohlenstoff	53,08	—	53,76	—	52,53
Wasserstoff	6,92	—	7,27	—	7,82
Stickstoff	16,78	—	18,59	—	16,20
Sauerstoff	23,22	—	20,38	—	23,45
	100,00	—	100,00	—	100,00.

Diese Uebereinstimmung erscheint noch gröfser, wenn man nicht, wie es hier geschehen ist, die Resultate einzelner Analysen, sondern die Mittelzahlen aus den Resultaten mehrerer als Basis der Vergleichung annimmt.

Ich glaube mich aber durch die angeführten zahlreichen Analysen zu dem wichtigen Schlusse berechtigt, den Mulder bereits für Eiweifs und Faserstoff gezogen, dafs *Eiweifs,*

Digitized by Google

Faserstoff und Käsestoff im Thierreiche in derselben innigen Verwandtschaft mit einander stehen, wie Zucker, Stärke und Gummi im Pflanzenreiche, eine Beobachtung, welche, weiter verfolgt, die wichtigsten und interessantesten Aufschlüsse über so viele Vorgänge im thierischen Organismus zu geben verspricht.

Merkwürdig ist ferner, dafs das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff bei diesen 3 Körpern in einer Art regelmäfsiger Progression zu steigen scheint. Der Faserstoff enthält den meisten Stickstoff. Hier ist das Verhältnifs wie $2 : 6\frac{3}{4}$; beim Eiweifs, welches zunächst folgt, wie $2 : 7\frac{1}{3}$. Beim Käsestoff ist der Stickstoffgehalt am geringsten und das Verhältnifs wie $2 : 7\frac{1}{2}$.

Ich wage es nicht, aus der prozentischen Zusammensetzung dieser Körper eine Formel zu berechnen, wie Mulder es gethan. Es kommen hiebei eine Menge Punkte in Betracht, die vorher gelöst werden müssen: hieher gehört die Frage, welche der unorganischen Bestandtheile wesentlich zur Zusammensetzung dieser Körper gehören. Mulder nahm an, dafs nur Phosphor und Schwefel dem Eiweifs und Faserstoff wesentlich sey: aber kann man nicht mit demselben Rechte auch die Kalksalze als wesentlich zur Zusammensezzung gehörig reklamiren? Ueberdiefs könnten wir bei einer so hohen Formel, wie die von Mulder berechnete ist, auch bei den besten Analysen nie sicher seyn, ob wir uns beim Wasserstoff z. B. nicht um volle 30, ja 40 Atome irren?

Nur fortgesetzte Untersuchungen über das Atomgewicht dieser Substanzen, ihre Verbindungen und namentlich ihre Zersetzungsprodukte können uns hierin zu einer bestimmten Erkenntnifs führen, und es wäre zu wünschen, dafs sich ein Chemiker spezieller damit beschäftigte. Freilich wären jahrelange, mühsame Untersuchungen nothwendig, um eine ebenso vollendete Arbeit zu liefern, wie die der Herren Prof. Liebig

Digitized by Google

und Wöhler über die Harnsäure, aber der Gegenstand ist es wahrlich werth: er hat gewifs eine gröfsere Wichtigkeit für die Kenntnifs des thierischen Körpers und die in ihm vorgehenden Prozesse, verspricht gröfsere Aufschlüsse für Physiologie und Medizin, als irgend ein anderer Gegenstand im ganzen Gebiete der Chemie.

4. *Künstliche Chymification.*

Eberle hat vor einigen Jahren die interessante Entdekkung gemacht, dafs die Flüssigkeit, welche man durch Digestion des Laabmagens vom Kalb oder Rind mit sehr verdünnter Salzsäure erhält, die Eigenschaft besitzt, die meisten Nahrungsmittel ebenso aufzulösen, wie der natürliche Magensaft, und sie in eine dem Chymus ganz ähnliche Masse zu verwandeln. Vergleichende Versuche an Thieren zeigten, dafs die Speisen durch die künstliche Chymification ganz dieselbe Veränderung erleiden, wie durch die natürliche im Magen; die Versuche von Beaumont in Amerika haben diefs auch für den Menschen nachgewiesen.

Durch spätere Untersuchungen Anderer, vorzüglich durch die von Joh. Müller und Schwann wurde die obige Entdeckung bestätigt nnd als eine für die Physiologie der Verdauung wichtige Thatsache anerkannt.

Ich habe eine Reihe von Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt, die aber gröfstentheils mehr Interesse für den Physiologen, als für den Chemiker haben, von denen ich daher hier nur die ausführlicher mittheilen will, welche sich auf die Umänderungen beziehen, die mehrere organische Materien, vorzüglich Eiweifs und Faserstoff, durch die künstliche Chymifikation erleiden.

Doch mufs ich den Vorgang bei der künstlichen Chymifikation und die dazu nothwendigen Bedingungen, wie sie aus

Digitized by Google

den früheren Untersuchungen und meinen eigenen hervorgehen, wenigstens kurz vorausschicken.

Durch Hitze geronnenes Eiweifs erleidet, wie schon oben erwähnt wurde, durch Säuren verschiedene Veränderungen, welche verschieden sind nach der Natur der Säure, ihrer Menge und dem Grade ihrer Verdünnung. Eine sehr verdünnte Salzsäure, die nur noch sauer schmeckt, kaum die Zähne stumpf macht, löst dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur auch bei wochenlanger Einwirkung nicht auf. Bei einer etwas höheren Temperatur dagegen, bei 70 — 80° C. löst sie Eiweifs, und zwar ohne Veränderung der Farbe; doch sind dazu immer mehrere Tage erforderlich. Künstliche Verdauungsflüssigkeit dagegen, welche Salzsäure in derselben Verdünnung enthält, löst Eiweifs bei einer Temperatur von 30 — 40° schon nach einigen Stunden auf; ebenso Faserstoff, rohes und gekochtes Fleisch, kurz die meisten Speisen.

Man bereitet sich die künstliche Verdauungsflüssigkeit am besten und reinsten, indem man den vierten Magen eines Kalbes oder Rindes, den sogenannten Laabmagen, mit reinem Wasser abspült, die Schleimhaut abpräparirt, mit dem 4 — 5 fachen ihres Gewichtes Wasser übergiefst und so viel Salzsäure zusetzt, dafs die Flüssigkeit deutlich sauer schmeckt. Man digerirt das Ganze 8—12 Stunden lang bei einer Temperatur von 30—40°, (Kochhitze vernichtet die verdauende Kraft) und filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt die verdauende Kraft, ja sie zeigt diese auch noch ebenso stark, wenn sie mit der 3 — 4fachen Menge schwach gesäuerten Wassers verdünnt wird.

Die Natur des bei der künstlichen Chymifikation wirksamen Prinzips, die Art seiner Wirkung ist durchaus unbekannt. Man hat den Vorgang mit der Gährung verglichen, aber diefs heifst ein Räthsel durch ein anderes lösen; man hat einen eigenthümlichen Stoff angenommen, der diese Wirkung haben

Digitized by Google

sollte, hat diesem sogar den Namen *Pepsin* gegeben, aber er ist durchaus hypothetisch, und ist noch niemals isolirt dargestellt, vielweniger analysirt und seinen chemischen Eigenschaften nach bestimmt worden. Ich will indessen die Existenz einer eigenthümlichen, bei der Chymifikation wirksamen Materie damit nicht in Abrede stellen, nur kennen wir sie noch nicht. Man kann zwar durch einige Reagentien, z. B. durch neutrales essigsaures Blei, durch Quecksilberchlorid Stoffe aus der Verdauungsflüssigkeit niederschlagen, welche nach der Abscheidung des Metalles durch Schwefelwasserstoff die verdauende Kraft noch zeigen, aber die zusammengesetzten thierischen Theile, wie Muskel, Schleimhäute, enthalten eine solche Menge verschiedener Materien, welche durch ein und dasselbe Reagens aus ihren Auflösungen gefällt werden, dafs es gegenwärtig sehr schwer, ja unmöglich seyn würde, das Pepsin zu isoliren.

Jedenfalls ist dieser Stoff schon im Minimum wirksam; denn eine Verdauungsflüssigkeit, welche weniger als ein pCt. feste Bestandtheile enthält, verdaut eine ziemliche Menge Eiweifs.

Das verdauende Prinzip bildet sich nicht etwa durch die Einwirkung der Säure auf die Schleimhaut des Magens, es wird schon durch blofses Wasser ausgezogen. Wird nämlich die Schleimhaut mit blofsem Wasser digerirt, und die Säure erst dem Filtrat zugesetzt, so verdaut dieses gleichfalls.

Auch andere Säuren, nicht blos Chlorwasserstoffsäure, haben den erwähnten Erfolg. Ich versuchte es mit Schwefelsäure, Essigsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure; alle verdauten, die Phosphorsäure am besten, die Salpetersäure am wenigsten; ein Theil der letzteren verband sich mit dem Eiweifs und färbte es gelb.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen komme ich zu den Veränderungen, welche geronnenes Eiweifs und Faserstoff

Digitized by Google

durch die künstliche Chymifikation erleiden. Eberle hatte gefunden und Schwann es bestätigt, dafs das in der Verdauungsflüssigkeit aufgelöste Eiweifs durch Hitze nicht mehr gerinne, dafs es zum Theil in Weingeist löslich sey. Beide nehmen an, es werde in *Osmazom* und *Speichelstoff* umgewandelt. Wird nämlich das Filtrat, welches das verdaute Eiweifs enthält, zur Trockne abgedampft, so ist ein Theil davon in Weingeist löslich; die durch den Weingeist ausziehbare Substanz ist auch in Wasser löslich und wird aus dieser wässerigen Lösung durch Gerbestoff und salpetersaures Silber gefällt; diefs sollte *Osmazom* seyn. Der in Weingeist unlösliche Theil löst sich in kaltem Wasser, die Auflösung wird durch essigsaures Blei, Gerbestoff und salzsaures Zinn nur schwach getrübt; sie hielten diese Substanz für *Speichelstoff*.

Aber Osmazom ist ein so unbestimmter Begriff, dafs eigentlich Niemand recht weifs, was man sich darunter denken soll, eine Bezeichnung, die aus der Chemie lieber ganz verbannt werden sollte; fast ebenso verhält es sich mit dem Speichelstoff, ein Name, womit verschiedene Chemiker ganz von einander verschiedene Substanzen bezeichnen.

Ueberdiefs mufs es sonderbar erscheinen, dafs das genossene Eiweifs in Osmazom und Speichelstoff umgewandelt werden soll, wenn man erwägt, dafs es kurze Zeit hernach in den Chylusgefäfsen des Darmkanals wieder als wahres Eiweifs angetroffen wird.

Daher schien mir die obige Deutung und Benennung der neugebildeten Materien fehlerhaft, so sehr ich von der Richtigkeit der Beobachtungen jener beiden verdienstvollen Forscher überzeugt war, und ich suchte durch fortgesetzte Untersuchungen zu einer genaueren Kenntnifs des Gegenstandes zu gelangen. Sie gaben folgende Resultate:

Die mit Chlorwasserstoffsäure bereitete, also saure Verdauungsflüssigkeit hinterläfst auf dem Platinblech abgedampft,

Digitized by Google

eine ziemliche Menge eines Rückstandes, der sich beim weiteren Erhitzen schwärzt und beim Verbrennen den eigenthümlichen Gestank stickstoffhaltiger thierischer Materien entwickelt. Nach dem Glühen bleibt eine geringe Menge einer weifsen Asche zurück.

Die filtrirte Flüssigkeit erleidet durch Kochen keine Veränderung.

Bei der Neutralisation durch kohlensaures Natron entsteht weder Niederschlag noch Trübung.

Durch Kaliumeisencyanür, Gerbestoff und Alaunlösung wird Nichts gefällt.

Durch schwefelsaures Kupferoxyd kaum eine Spur von Trübung.

Durch neutrales essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd weifse Niederschläge, die aufser Chlorblei und Chlorsilber auch noch organische Materien enthalten.

Wird gekochtes Eiweifs mit Verdauungsflüssigkeit bei einer Temperatur von 30—40° digerirt, so ist es nach 4—5 Stunden an den Rändern durchscheinend, und an der ganzen Oberfläche schmierig und breiartig geworden; nach 8 — 12 Stunden ist es gewöhnlich zu einer trüblichen Flüssigkeit aufgelöst, welche auch durch wiederholtes Filtriren nicht klar erhalten werden kann. Unter dem Mikroskope sieht man, dafs diese Trübung von sehr kleinen farblosen Körnchen herrührt (die meisten haben weniger als $\frac{1}{1000}$''' im Durchmesser), welche theils einzeln, theils zu gröfseren Massen aneinander gereiht, in der Flüssigkeit schwimmen.

Die Flüssigkeit reagirt natürlich sauer. Durch Kochen wird sie nicht verändert.

Durch Weingeist entsteht eine geringe Trübung.

Durch Gerbestoff ein reichlicher schmutzig weifsbrauner Niederschlag.

Durch Kaliumeisencyanür ein voluminöser weifser Nieder-

Digitized by Google

schlag. Durch Kaliumeisencyanid ein reichlicher hellgrüner Niederschlag.

Durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron ein gallertartiger weifser Niederschlag, der sich aber durch Filtriren nicht trennen läfst, indem er gröfstentheils durch das Filtrum geht, oder dasselbe verstopft, und beim Schütteln der Flüssigkeit sich wieder in derselben zertheilt. Er ist in Wasser und gröfstentheils, doch schwieriger, auch in Weingeist löslich.

Auch nach der Neutralisation durch Alkalien wird die Flüssigkeit noch durch Gerbestoff gefällt, aber nicht mehr durch Kaliumeisencyanür und -cyanid.

Sie wird ferner gefällt durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd, so wie durch Alaunlösung. Durch Quecksilberchlorid entsteht ein reichlicher weifser Niederschlag.

Durch schwefelsaures Kupferoxyd ein reichlicher blaugrüner Niederschlag.

Da mehrere dieser Metallsalze in der ursprünglichen Verdauungsflüssigkeit keinen Niederschlag bewirken, so mufsten die in diesem Falle gebildeten Niederschläge Verbindungen der Metallsalze mit dem durch die Chymification veränderten Eiweifs seyn. Die Untersuchung eines dieser Niederschläge schien daher der beste Weg, um über die Natur der vorgegangenen Veränderung Aufschlufs zu erhalten.

Ich wählte dazu den Niederschlag durch schwefelsaures Kupfer.

Es hat einige Schwierigkeit, diesen Niederschlag rein und in hinreichender Menge zu erhalten. Man mufs die Flüssigkeit durch tropfenweisen Zusatz einer sehr verdünnten Kalilauge genau neutralisiren, ehe man das schwefelsaure Kupferoxyd hinzufügt; ist sie sauer, so erhält man keinen Niederschlag, oder man verliert ihn beim Filtriren und Auswaschen fast gänzlich, weil er sich in freier Säure auflöst; —

Digitized by Google

ist sie alkalisch, so wird der gröfste Theil des Kupfers als Kupferoxydhydrat oder als Oxydul gefällt, und man erhält statt eines hell grünlichblauen einen dunkelblauen Niederschlag.

Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt, mit destillirtem Wasser wohl ausgewaschen und im Wasserbade bei 100° getrocknet, dann fein gepulvert. Er glich in seinem Aussehen vollkommen dem durch schwefelsaures Kupfer und flüssiges Eiweifs erhaltenen Kupfersalze.

Um zu bestimmen, in welchem Verhältnisse die mit Kupferoxyd verbundene organische Substanz Kohlenstoff und Stickstoff enthalte, wurde er mit Kupferoxyd verbrannt. In 12 Röhren Gasgemenge war das durchschnittliche Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 6,9. Eine zu Anfang der Verbrennung genommene Probe des Gasgemenges zeigte, dafs sich kein Stickstoffoxyd bildete; wohl aber liefs sich in einer am Ende derselben genommenen Probe, als sie mit atmosphärischer Luft gemengt wurde, eine geringe Spur von salpetriger Säure wahrnehmen. Die letzten Röhren gaben also wegen einer geringen Beimengung von Stickstoffoxyd den Stickstoffgehalt etwas zu hoch an. In den ersten 5 Röhren war das durchschnittliche Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure wie 1 : 7,30, was genau mit der oben angeführten Analyse des Kupferalbuminats übereinstimmt.

Wir dürfen aber daraus schliefsen, dafs das Eiweifs durch die künstliche Chymifikation in seiner Elementarzusammensetzung nicht wesentlich verändert wird, wiewohl es die Fähigkeit verliert, durch Hitze zu gerinnen und durch Weingeist coagulirt zu werden.

Faserstoff. Frischer, noch nicht getrockneter Faserstoff löst sich leicht in der Verdauungsflüssigkeit. Dieſs ist auch in der Kälte bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nach 6—8 Stunden immer geschehen.

Die Auflösung ist trüb und läfst sich nur schwer filtriren.

Digitized by Google

Kaliumeisencyanür bewirkt in der sauren Flüssigkeit einen reichlichen weifsen, Kaliumeisencyanid einen hellgrünen Niederschlag, Quecksilberchlorid einen weifsen.

Durch Weingeist entsteht eine kaum merkliche Trübung, durch Salpetersäure ein flockiger weifser Niederschlag.

Durch Neutralisation der Flüssigkeit mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien werden zarte weifse Flocken gefällt, die sich aber beim Umschütteln gröfstentheils wieder auflösen.

Gerbestoff bringt in dieser neutralisirten Flüssigkeit einen sehr reichlichen Niederschlag hervor, auch in der sauren.

Durch schwefelsaures Kupferoxyd entsteht in der neutralen Flüssigkeit ein grünlichblauer Niederschlag. Dieser wurde näher untersucht und ganz so wie der aus dem chymificirten Eiweifs erhaltene behandelt. Man hat bei seiner Darstellung dieselben Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, welche bei jenem angegeben wurden.

Ich verbrannte ihn mit Kupferoxyd; beim Verbrennen liefs sich keine Spur von Stickstoffoxyd wahrnehmen, ebenso wenig ein Geruch nach schwefliger Säure; — er enthält also keine Schwefelsäure. Da ich nur wenig Substanz verbrennen konnte, erhielt ich auch nur wenige Röhren Gasgemenge; dieses enthielt aber Stickstoff und Kohlensäure im Verhältnifs von 1 : 6,70. Diefs ist aber ganz genau dasselbe Verhältnifs, wie ich es beim unveränderten Faserstoff fand.

Es geht also daraus hervor, dafs auch der Faserstoff durch die künstliche Chymification keine Veränderung im Mengenverhältnifs seiner Elemente erleidet, wiewohl er die Fähigkeit verliert, aus seiner wässerigen Auflösung von selbst zu gerinnen.

Digitized by Google

Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure;

von *Heinrich Rose.*

Die nähere Untersuchung der Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure schien mir in mehrerer Hinsicht wichtig. Da die entfernteren Bestandtheile dieser Verbindungen ganz dieselben wie die der animalischen Substanzen sind, so liegt die Vermuthung nicht fern, dafs sie sich leicht in anderen Verhältnissen verbinden und neue oder schon bekannte Zusammensetzungen bilden können. Auch schien es mir interessant, die Eigenschaften des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks kennen zu lernen, um dieselben mit denen anderer wasserfreier Ammoniaksalze vergleichen zu können.

Die Untersuchung dieser Verbindungen hat mir indessen nicht das erwartete Resultat gegeben.

In der Kohlensäure und dem Ammoniak sind, als den letzten Zersetzungsproducten stickstoffhaltiger organischer Materien durch höhere Temperatur, die Atome ihrer Elemente inniger verbunden, so dafs sie minder zersetzbare und gleichsam minder bewegliche Verbindungen bilden, als diefs bei organischen Verbindungen der Fall zu seyn pflegt. *)

Die Kohlensäure bildet mit dem Ammoniak eine zahlreiche Reihe von Salzen, die wohl durch fernere Untersuchungen vermehrt werden könnten. Der Grund dieser Verbindungen in den mannigfaltigsten Verhältnissen ist einerseits die geringe Verwandtschaft der Kohlensäure zum Am-

*) Etwas entfernt Aehnliches findet beim Traubenzucker statt. Eine grofse Menge von organischen Substanzen kann durch Einwirkung sehr verdünnter Säuren in Traubenzucker verwandelt werden, weil dieser, wenigstens gegen verdünnte Säuren, sich weniger zersetzbar zeigt, als jene.

Digitized by Google

moniak, anderseits die Neigung der verschiedenen Verbindungen Doppelsalze mit einander zu bilden.

Bisher kannte man nur folgende Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure im festen Zustande:

1) Das wasserfreie neutrale kohlensaure Ammoniak, $N_2 H_6 + CO_2$. 2) Das anderthalb kohlensaure Ammoniak $2 N_2 H_6 + 3 CO_2 + 2 H_2O$ oder vielmehr das anderthalb kohlensaure Ammoniumoxyd $2 N_2 H_8 O + 3 CO_2$ und 3) das zweifach kohlensaure Ammoniak, $N_2 H_6 + 2 CO_2 + 2 H_2O$ oder $N_2 H_8 O + 2 CO_2 + aq$.

Bei der Analyse der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak wurde das Ammoniak und die Kohlensäure unmittelbar, der Wassergehalt aber durch den Verlust bestimmt.

Die Bestimmung des Ammoniaks konnte am genauesten geschehen. Das kohlensaure Ammoniaksalz wurde in einer verschliefsbaren Flasche mit einem Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol übergossen, nach Entwickelung aller Kohlensäure, die Auflösung mit Alkohol (von 90—95 pCt.) verdünnt, und dann ein Ueberschufs von Platinchlorid und $\frac{1}{4}$ vom Volum des Alkohols an Aether zugesetzt. Der Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid wird nach 12 Stunden mit einem Gemenge von starkem Alkohol und Aether, worin er ganz unlöslich ist, ausgewaschen und in einem Platintiegel vorsichtig, zuerst mit aufgelegtem Deckel geglüht.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah nach zwei Methoden. Die genaueste Methode ist die, sie in kohlensaure Baryterde zu verwandeln und aus dem Gewichte derselben das der Kohlensäure zu berechnen. Man löst in einer genau verschliefsbaren Flasche das Ammoniaksalz in nicht zu wenig kaltem Wasser auf, setzt dann Chlorbarium und, wenn die zu untersuchende Verbindung nicht aus neutralem kohlensaurem Ammoniak bestand, reines Ammoniak zu, wäscht

Digitized by Google

den Niederschlag, nach 12stündigem Stehen, mit kochendem Wasser aus und glüht. — Chlorcalcium läfst sich nicht gleich vortheilhaft zur Fällung der Kohlensäure anwenden, da sich der Niederschlag sehr fest an die Wände der Flasche ansetzt, auch das Glühen des kohlensauren Kalks seine Unannehmlichkeiten hat.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure in den neutralen Verbindungen wurde dieselbe durch Chlorbariumauflösung ohne Ammoniakzusatz gefällt. Ist die Auflösung des neutralen kohlensauren Ammoniaks sehr verdünnt, so erfolgt zuerst durch Chlorbarium keine Fällung, was characteristisch für das neutrale Salz ist. In der von dem kohlensauren Baryt getrennten Flüssigkeit entstand mit Ammoniak in der Regel noch ein geringer Niederschlag, weil es nicht gut möglich ist, das kohlensaure Ammoniak vollkommen neutral zu erhalten.

Nach der zweiten weniger genauen Methode der Kohlensäurebestimmung wurde eine gewogene Menge des Salzes in einem graduirten Cylinder über Quecksilber durch Salzsäure, in der kurz vor dem Versuch etwas kohlensaures Ammoniak aufgelöst worden war, zersetzt. Diese Methode gab in der Regel etwas weniger Kohlensäure als man erhalten sollte.

1. *Das neutrale wasserfreie kohlensaure Ammoniak.*

Das neutrale kohlensaure Ammoniak bildet sich bekanntlich beim Zusammenbringen von trocknem Ammoniak- und Kohlensäure-Gas und zwar verbinden sich, nach Gay-Lussac's später von J. Davy bestätigten Versuchen, hierbei immer zwei Volumina des ersteren mit einem Volum des letzteren Gases.

Ich habe die Versuche von Gay-Lussac nur in der Absicht wiederholt, um zu sehen, ob beim Ueberschufs von Ammoniak sich beide Gase in dem oben angegebenen Verhältnisse verbänden; die Resultate sind:

Digitized by Google

1) 29,7 Vol. Kohlensäure verbanden sich mit 61 Vol. Ammoniakgas
2) 24,9 — — — — 49,75 —
3) 20,1 — — — — 38,15 —

Da die Verbindung des Ammoniaks mit dem Kohlensäuregas sich nur langsam bildet, so bemerkt man an einem mit Ammoniak benetzten Glasstabe keine Nebel, wenn derselbe über eine Auflösung eines kohlensauren Alkalis gehalten wird, aus welcher man mittelst Schwefelsäure die Kohlensäure entbindet.

Zur Darstellung des neutralen Salzes in gröfserer Menge läfst man am besten die beiden getrockneten Gase durch mehrere, von aufsen erkältete, Glasröhren strömen, woraus das Salz, durch Zerschneidung der Röhren, schnell herausgenommen werden kann. Bei der Verbindung der Gase tritt deutliche Temperaturerhöhung ein.

Bei der, wie oben angegeben, ausgeführten Analyse wurden 55,45 pCt. Kohlensäure und 44,69 pCt. Ammoniak erhalten, was, in Betracht, dafs die Verbindung noch eine sehr kleine Menge wasserhaltiges zweifach kohlensaures Ammoniak enthielt, mit der Formel $N_2 H_6, CO_2$ übereinstimmt, welche 56,31 pCt. Kohlensäure und 43,69 pCt. Ammoniak verlangt.

Es ergibt sich hieraus, dafs aus der Auflösung des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks die Bestandtheile desselben durch dieselben Reagentien quantitativ abgeschieden werden können, wie aus den anderen wasserhaltigen Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure; in dieser Beziehung verhält sich also das kohlensaure Salz anders, als das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak.

Das wasserfreie neutrale kohlensaure Ammoniak ist sehr leichtlöslich in Wasser; es riecht im festen Zustande, wie alle Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak, nach freiem Ammoniak, es ist sehr flüchtig und zwar ohne Zer-

Digitized by Google

setzung, so dafs das mehrmals sublimirte Salz bei der Analyse immer eine gleiche Zusammensetzung zeigte.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes konnte, da das Salz bei keiner sehr hohen Temperatur sich verflüchtigt, nach der Methode von Dumas ausgeführt werden; zwei Versuche gaben folgende Resultate:

	Gewicht der mit atm. Luft gefüllten Glaskugel.	Gewicht der mit Dampf gefüllten Glaskugel.	Temperatur beim Zuschmelzen.	Temperatur der Luft.	Corrigirter Barometerstand.	Volumen der Glaskugel.	Rückständige atm. Luft.	Berechnet. spec. Gewicht.
	Gram.	Gram.	176,°25		Millim.	Cub.-C.		
I.	62,408	62,099	C.	15° C.	759,8	602,75	0,75	0,9048
II.	61,6765	61,383	140°	8,75	753,1	597	6,5	0,8936

Aber 1 Vol. Kohlensäure = 1,52400
2 — Ammoniak = 1,18240
2,70640.

Das berechnete spec. Gew. des Dampfes ist 0,90213; es sind daher in dem Dampfe des kohlensauren Ammoniaks die gasförmigen Bestandtheile ohne Condensation verbunden.

Bineau*) will die, diesen Versuchen widersprechende Bemerkung gemacht haben, dafs das durch Erhitzen des Salzes erhaltene gasförmige Product seine Gasform behält bei einer niedrigeren Temperatur als die ist, bei welcher es sich gebildet hat. Aber seine Angabe des spec. Gew. des Dampfes stimmt ganz mit den von mir erhaltenen Resultaten überein, obgleich er dasselbe auf eine scheinbar sehr unsichere Weise bestimmte, indem er das Salz lange Zeit mit einem gemessenen Volum von atmosphärischer Luft in Berührung

*) Annal. de chim. et de phys. Bd. LXVII. S. 240 u. Bd. LXVIII. S. 434.

Digitized by Google

und es in derselben verdampfen liefs; er behandelte darauf wenige Cub. Cent. des Gemenges abwechselnd mit trockner Kleesäure und mit Kali, und erhielt durch diese das Volum des Ammoniaks und der Kohlensäure.

Von trocknem Chlorwasserstoffgas wird das wasserfreie kohlensaure Ammoniak erst bei gelinder Erwärmung in Salmiak umgewandelt, natürlich ohne Wasserentwickelung.

Durch trockenes Chlorgas wird das wasserfreie kohlensaure Ammoniak erst nach mehrtägiger Einwirkung, unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas, in Salmiak verwandelt. Es bildet sich hierbei auch kein Wasser und kein Chlorstickstoff. Das gewöhnliche anderthalb kohlensaure Ammoniak geht langsam, unter sichtlicher Absonderung von Wasser und ohne Bildung von Chlorstickstoff, in Salmiak über.

Beim Erwärmen des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks in einer Atmosphäre von schwefligsaurem Gas verwandelt es sich in ein oraniengelbes Sublimat von wasserfreiem schwefligsaurem Ammoniak. Das gewöhnliche Sesquicarbonat wird in der Kälte nicht davon verändert; beim Erwärmen sublimirt zuerst gelbes wasserfreies, später weifses wasserhaltiges schwefligsaures Ammoniak, was man sich dadurch erklären kann, wenn man sich das Sesquicarbonat zusammengesetzt denkt aus wasserfreiem einfach kohlensauren und wasserhaltigem zweifach kohlensauren Ammoniak.

Beim Erwärmen von wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak in trocknem Schwefelwasserstoffgas entsteht Schwefelwasserstoff-Ammoniak, ohne Bildung von Wasser. Das Sesquicarbonat erleidet auch erst beim Erhitzen und nur zum Theil, dieselbe Veränderung.

Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure auf gepulvertes anderthalb kohlensaures Ammoniak, so bildet sich unter Aufbrausen gewöhnliches, wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak; das neutrale wasserfreie kohlensaure Am-

Digitized by Google

moniak verliert dagegen bei demselben Versuch die Kohlensäure ohne Brausen und verwandelt sich in wasserfreies schwefelsaures Ammoniak.

Das neutrale kohlensaure Ammoniak läfst sich aus dem Sesquicarbonat auf verschiedene Weise, jedoch nicht im trokkenen Zustande gewinnen. Auf keine Weise läfst es sich aus einer Auflösung krystallisirt erhalten. Die Auflösungen aller Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak, welche mehr Kohlensäure enthalten, als das neutrale Salz, verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und verwandeln sich in die neutrale Verbindung; verdampft man sie bei gewöhnlicher Temperatur (im luftleeren Raume, über Schwefelsäure oder Kalihydrat) so verlieren sie Ammoniak und gehen in saure kohlensaure Salze über.

Eine Auflösung von anderthalb oder doppelt kohlensaurem Ammoniak wird, wenn sie einige Zeit gekocht worden ist, durch überschüssiges Chlorbarium oder Chlorcalcium vollständig gefällt, so dafs reines Ammoniak in dem Filtrat keine Trübung mehr hervorbringt. Bei fortgesetztem Kochen verflüchtigt sich bekanntlich das Salz vollständig aus der Auflösung.

Destillirt man nach Hünefeldt*) festes Sesquicarbonat mit Alkohol, so entweicht zuerst mit dem Alkohol Kohlensäure, dann sublimirt festes, neutrales kohlensaures Ammoniak. Diese Thatsache ist richtig, es ist indessen unmöglich das mit Alkohol befeuchtete neutrale Salz, ohne Ammoniakverlust zu trocknen; am besten gelingt diefs im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

Ein auffallendes Resultat erhielt ich, als ich das feuchte Salz unter die Luftpumpe mit gebranntem Kalk und essigsaurem Bleioxyd brachte. Das kohlensaure Ammoniak ver-

*) Journ. f. prakt. Chemie Bd. VII. S. 26.

Digitized by Google

flüchtigte sich früher als der Alkohol und verband sich mit dem Bleisalz zu einer aufgequollenen, weifsen, schmierigen Masse, die mit Säuren brauste und beim Auflösen in Wasser kohlensaures Bleioxyd zurückliefs. Der Alkohol, der zu diesen Versuchen wasserfrei angewandt worden war, blieb flüssig zurück und enthielt nur wenig Ammoniak.

Es scheint sich hieraus zu ergeben, dafs sich das kohlensaure Ammoniak mit einigen Salzen verbindet; jedoch wohl nur unter besonderen Umständen, namentlich nicht bei Ausschlufs von jeder Spur von Wasser oder Alkohol oder bei gewöhnlichem Luftdruck. Geschmolzenes Chlorcalcium oder essigsaures Natron, mit wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak in Flaschen zusammengebracht, absorbirten nichts davon, selbst nicht beim Befeuchten mit Wasser oder Alkohol.

Bei allen, auf verschiedene Weise modificirten Versuchen, das mit Alkohol befeuchtete neutrale Salz zu trocknen, war immer der Erfolg der, dafs das Salz feucht blieb oder sich vor dem Trocknen verflüchtigte oder dafs es, wenn es wirklich trocken wurde, nicht mehr neutral war.

Bei der Destillation des Sesquicarbonats mit Aether finden dieselben Erscheinungen wie mit Alkohol statt, nur verflüchtigt sich mit dem Aether eine weit geringere Menge von kohlensaurem Ammoniak.

Die einzige Methode, die mir glückte, ein trocknes neutrales kohlensaures Ammoniak zu erhalten, war, aufser der durch Verbindung der Gase, die Sublimation eines Gemenges von wasserfreiem schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Natron. Bei Vermeidung aller Feuchtigkeit erhält man ein eben so reines Produkt, wie durch Mengung der Gase.

Der Umstand, dafs das wasserfreie kohlensaure Ammoniak auf keine Weise mit der zur Bildung von Ammoniumoxyd nöthigen Quantität Wasser verbunden werden kann, ist insofern bemerkenswerth, als das kohlensaure Ammoniak sich

Digitized by Google

in seiner wässrigen Auflösung gerade so verhält, wie die Auflösungen der Ammoniumoxydsalze.

Die Theorie der Ammoniumoxydsalze von Berzelius ist so ansprechend und mit Recht von so vielen Chemikern angenommen, dafs die Zusammensetzung und Eigenschaften des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks nicht hinreichen, sie minder wahrscheinlich zu machen. Man mufs sich dasselbe daher als einen Körper eigener Art vorstellen, der seiner Zusammensetzung nach, mit dem wasserfreien schwefelsauren und schwefligsauren Ammoniak in eine Klasse gehörend, von letzteren in seinem Verhalten gegen Reagentien indessen wesentlich abweicht.

Ich habe noch einige wasserfreie Verbindungen des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren dargestellt, deren wässerige Auflösungen sich von den entsprechenden Ammoniumoxydsalzen in ihrem Verhalten nicht unterscheiden und die also dem kohlensauren Ammoniak analog sind.

II. Neutrales wasserhaltiges kohlensaures Ammoniak.

Erhitzt man käufliches anderthalb kohlensaures Ammoniak gelinde in einer Retorte, deren Hals durch eine unter Quecksilber tauchende Glasröhre verlängert ist, so entweicht zuerst reine Kohlensäure und am äufsersten Ende des Retortenhalses setzt sich, als flüchtigstes der festen Destillationsproducte ein krystallinisches Salz an, dessen Auflösung durch Chlorbarium oder Chlorcalcium vollständig gefällt wird. Bei fortgesetzter gelinder Hitze schmilzt das Salz und es sublimiren andere Verbindungen; erhitzt man gleich anfangs stärker, so bildet sich wenig des neutralen Salzes.

Ein Gemenge von Salmiak und kohlensaurem Natron gibt bei Erhitzung unter denselben Umständen dasselbe Salz. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist nach der Analyse:

Digitized by Google

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
1 Aeq. Ammoniak	39,27	— 40,26	— 39,20
1 At. Kohlensäure	50,09	— 51,49	— 50,52
½ — Wasser	10,64	— 8,25	— 10,28
	100,00	100,00	— 100,00.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist sehr auffallend. Vom Wasser ist nur halb so viel vorhanden, als nöthig ist, um das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln. Es ist bisweilen schwer, das Salz in vollkommener Reinheit zu erhalten, wie sich diefs aus der Analyse II ergibt.

Das wasserhaltige neutrale kohlensaure Ammoniak kann, ohne sich in seiner Zusammensetzung wesentlich zu ändern, wiederholt sublimirt werden; auch wird es, wie sich aus mehreren Analysen ergab, in denen das Product von fünfmaliger Sublimation untersucht wurde, dadurch nicht wasserfrei.

Wie später gezeigt werden wird, bildet das wasserfreie kohlensaure Ammoniak vorzugsweise mit dem zweifach kohlensauren Ammoniumoxyd Doppelsalze. Diese Neigung scheint es auch gegen das einfach kohlensaure Ammoniumoxyd zu zeigen, das für sich nicht im festen Zustande zu existiren scheint. Der wahrscheinlichste Ausdruck für die Constitution des neutralen wasserhaltigen kohlensauren Ammoniaks ist also wohl die Formel $CO_2, N_2 H_6 + CO_2, N_2 H_8 O$.

Das wasserfreie neutrale Salz scheint sich, wenn es nicht sehr vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt wird, in die wasserhaltige neutrale Verbindung umzuwandeln. Bei der Analyse eines solchen sublimirten Salzes wurde 40,46 pCt. Ammoniak und 52,72 pCt. Kohlensäure erhalten.

III. Anderthalbfach kohlensaures Ammoniak.

Diefs ist bekanntlich das im Handel vorkommende Salz. Ich habe dasselbe mehrmals analysirt und gefunden, dafs,

Digitized by Google

wenn es nicht auf der Oberfläche verwittert und in Bicarbonat übergegangen war, es zwar meistentheils, aber nicht immer, die von R. Phillips angegebene Zusammensetzung hat. Die Analysen geschahen mit Quantitäten, die von verschiedenen Fabriken bezogen waren.

	I.	II.	III.
Kohlensäure	50,55 —	53,40 —	56,23
Ammoniak	28,66 —	30,70	

Die Verschiedenheiten erklären sich aus der Bereitung des Salzes. Ist dasselbe unmittelbar durch Destillation von kohlensaurem Kalk und Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak bereitet worden, so ist es anderthalbfach kohlensaures Ammoniak; wurde es aber in der Fabrik, vielleicht um es zu reinigen, noch einmal destillirt, so hat sich dasselbe in $\frac{5}{4}$ kohlensaures Ammoniak verwandelt. Die nach der Formel $3\,CO_2$, $2\,N_2\,H_6 + 2$ aq. berechnete Zusammensetzung ist:

Ammoniak	28,92
Kohlensäure	55,91
Wasser	15,17
	100,00.

Man sieht, dafs bisweilen im Handel ein Salz vorkommt, das gegen 31 pCt. Ammoniak 51 pCt. Kohlensäure enthält. Diefs ist $\frac{5}{4}$ kohlensaures Ammoniak.

Seiner Zusammensetzung nach läfst sich das anderthalb kohlensaure Ammoniak als eine Verbindung von wasserfreiem neutralen Salze mit wasserhaltigem Bicarbonat von Ammoniumoxyd $(CO_2, N_2\,H_6) + (2\,CO_2, N_2\,H_8\,O + \text{aq.})$ betrachten, oder wenn man glaubt, dafs das wasserfreie neutrale Salz nicht in Verbindung mit wasserhaltigem Ammoniumoxydsalz existiren könne, so liefse sich die Formel $(CO_2, N_2\,H_8\,O) + (2\,CO_2, N_2\,H_8\,O)$ als die richtigere annehmen. Die erstere Formel wäre vorzuziehen, theils weil das Bicarbonat von Ammoniumoxyd für sich nur mit Wasser und wenigstens mit 1

Digitized by Google

At. Wasser dargestellt werden kann, theils weil sich an der Luft aus dem Sesquicarbonat, wie weiter unten angegeben ist, wasserfreies neutrales kohlensaures Ammoniak verflüchtigt und wasserhaltiges Bicarbonat von Ammoniumoxyd zurückbleibt.

Diese Ansicht wird durch neuere Versuche von Scanlan und durch ältere von Dalton in hohem Grade bestätigt. *) Sie fanden, dafs, wenn das anderthalb kohlensaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt mit weniger Wasser behandelt wird, als nothwendig ist, um es vollständig aufzulösen, die ersten gesättigten Auflösungen ein gröfseres spec. Gewicht hatten, als die letzteren. In dem Maafse als das spec. Gewicht der Auflösungen abnahm, war der Geruch nach Ammoniak schwächer; die letzte Auflösung gab Krystalle von Bicarbonat. Sie schlossen hieraus, dafs entweder das Sesquicarbonat ein Gemenge von 2 Salzen sey oder dafs das Wasser dasselbe, wie die Wismuthsalze, in 2 Salze von ungleichen Sättigungsgraden zerlegt. Würde indessen letztere Wirkung stattfinden, so müfste das schwerer lösliche Salz als Pulver übrig bleiben, was nicht der Fall ist, denn es bleibt als ein Skelett zurück.

Die krystallinische Structur des Salzes zeigt offenbar, dafs es kein Gemenge, sondern nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt ist, wie diefs auch durch die Analysen bestätigt wird. Aber die eben erwähnten Versuche beweisen, dafs es ein Doppelsalz, aus 1 At. neutralem und 1 At. zweifach kohlensaurem Ammoniak ist, welche beide Bestandtheile durch Wasser nach ihrer Auflöslichkeit in demselben getrennt werden können. Diese Trennung ist immer nur, da beide Salze vollständig auflöslich sind, annähernd.

Die Verwandtschaft zwischen den beiden Bestandtheilen in einem Doppelsalze ist verschieden. Das Carbonat des Am-

*) The Athenaeum 1838 N. 565. S. 596.

Digitized by Google

moniaks ist mit dem Carbonate im Sesquicarbonate des Ammoniaks in so fern nur schwach verbunden, als schon Wasser eine Trennung beider bewirken kann. Etwas Aehnliches finden wir bei mehreren Doppelsalzen, die aus einem schwer und einem leichter auflöslichen Salze zusammengesetzt sind. Aus dem Brogniartin (Glauberit), einem krystallisirten Doppelsalze aus schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Natron, löst Wasser nur letzteres auf; ebenso wird aus dem Polyhallit von Ischl nach Stromeyer durch Wasser schwefelsaures Kali und schwefelsaure Talkerde aufgelöst, während schwefelsaurer Kalk zurückbleibt u. s. w.

Die meisten der anderen ähnlich zusammengesetzten Doppelsalze widerstehen der Zersetzung durch Wasser vollkommen. Der gewöhnliche Alaun löst sich gleichförmig in Wasser auf, ohne dafs dasselbe die leicht lösliche schwefelsaure Thonerde von dem schwefelsauren Kali zu trennen vermag. Aehnlich verhält sich zweifach schwefelsaures Kali, das als ein Doppelsalz, aus schwefelsaurem Kali und Schwefelsäurehydrat, betrachtet werden mufs, gegen Wasser; aus diesem Salze scheidet aber Alkohol unlösliches schwefelsaures Kali ab und und löst das Schwefelsäurehydrat auf, während der Alaun der Zersetzung durch wasserhaltigen Alkohol widersteht, obgleich die schwefelsaure Thonerde darin auflöslich ist.

Wird das anderthalb kohlensaure Ammoniak, namentlich im gepulverten Zustande, in schlecht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, so entweicht das flüchtigere neutrale Salz, und zwar wasserfrei, während doppelt kohlensaures Ammoniumoxyd mit 1 At. Wasser rein zurückbleibt.

Die Doppelsalze, welche das Carbonat des Ammoniaks mit dem Bicarbonate bildet, sind in sofern ungewöhnlicher Art, als sonst die einzelnen Salze anderer Doppelsalze auf einer und derselben Sättigungsstufe stehen, was hierbei nicht der Fall ist. Wir müssen indessen bestimmt 2 Arten von

Digitized by Google

Doppelsalzen unterscheiden. In der einen, die Mehrzahl ausmachenden, Art stehen die einzelnen Salze auf derselben Sättigungsstufe; in ihnen wird gewöhnlich die Hälfte oder ein anderer bestimmter Theil der einen Base durch ein Aeq. einer andern ersetzt und das eine Salz kann daher in ihnen nicht die Rolle einer Säure oder Base spielen, wie man dieſs früher wohl annahm. In den Doppelsalzen der anderen Art hingegen, worin die beiden Salze nicht auf derselben Sättigungsstufe stehen, kann man das eine als den sauren, das andere als den basischen Bestandtheil betrachten. Gewisse Verbindungen der Kohlensäure, der Kieselsäure und anderer schwachen Säuren mit Basen gehören hierher; und auch das Vermögen der Borsäure, beim Schmelzen alle Substanzen von sauren und basischen Eigenschaften aufzulösen, beruht auf der Neigung Doppelsalze dieser zweiten Art zu bilden.

In den, zu dieser Klasse gehörenden, Verbindungen des neutralen mit dem zweifach kohlensauren Ammoniak ist natürlich ersteres die Base, letzteres der saure Bestandtheil. Die Neigung des neutralen Salzes mit dem zweifach sauren ein Doppelsalz zu bilden, wenn Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak mit kohlensaurem Kalk oder einem trocknen kohlensauren Alkali der Destillation unterworfen wird, beruht zum Theil darauf, dafs das kohlensaure Ammoniumoxyd, welches sich hierbei eigentlich bilden sollte, für sich nicht, wie schon erwähnt, im festen Zustande zu existiren scheint. Es wird defshalb im Anfange Ammoniak entwickelt, was gemeinschaftlich mit so viel Wasser entweicht, als zur Bildung von Ammoniumoxyd nöthig wäre, während das anderthalb kohlensaure Ammoniak gebildet wird. Aus 3 At. kohlensaurem Ammoniumoxyd, die aus dem Gemenge durch Erhitzung entweichen sollten, bildet sich 1 At. kohlensaures Ammoniak, 1 At. wasserhaltiges Bicarbonat, welche beide das Doppelsalz ausmachen, und es entweicht 1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser.

Digitized by Google

$3\,CO_2 + 3\,N_2H_6 + 3\,H_2O = (CO_2, N_2H_6) + (2\,CO_2, N_2H_6O + H_2O) + N_2H_6 + H_2O$. — Fängt man bei dieser Operation die Destillationsproducte der Reihe nach, wie sie sich erzeugen, über Quecksilber auf, so erhält man zuerst reines Ammoniak und später kommen die Zersetzungsproducte des gewöhnlichen Sesquicarbonats.

IV. Anderthalbfach kohlensaures Ammoniak mit einem grösseren Wassergehalt.

Erhitzt man das käufliche Sesquicarbonat in einer Retorte, deren Hals sich in eine lange Glasröhre endigt, längere Zeit gelinde, so entwickelt sich anfangs Kohlensäure, dann sublimirt an den äufsersten Theilen der Glasröhre zuerst wasserhaltiges neutrales kohlensaures Ammoniak, welches, je näher sich das Sublimat an der Retorte ansetzt, immer mehr Kohlensäure enthält, als dem neutralen Salze entspricht. In der Retorte bleibt endlich eine klare Flüssigkeit zurück, aus der beim Erkalten ein tafelförmiges Salz in reichlicher Menge herauskrystallisirt. Die Krystallisation dauert, in verschlossenen Gefäfsen, einige Wochen hindurch, und die Mutterlauge enthält alsdann nur neutrales kohlensaures Ammoniak.

Das aus der Auflösung krystallisirte Salz bildet dünne, wahrscheinlich symmetrisch sechsseitige Tafeln, die an der Luft verwittern und mit der Zeit wie das gewöhnliche Sesquicarbonat in zweifach kohlensaures Ammoniak übergehen. Nach der Analyse besitzt es die folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet
2 Aeq. Ammoniak . .	23,69	— 23,56
3 At. Kohlensäure . .	45,35	— 45,55
5 — Wasser	30,96	— 30,89
	100,00	— 100,00.

Zwei weitere Bestimmungen der Kohlensäure als Gas gaben 44,61 und 44,69 pCt. Kohlensäure. — Das Verhältnifs

Digitized by Google

der Kohlensäure zum Ammoniak ist wie im gewöhnlichen Sesquicarbonat; nur der Wassergehalt ist ungleich gröfser als im letzteren.

Als Doppelsalz betrachtet würde die Zusammensetzung durch die Formel $(CO_2 + N_2 H_6) + (2 CO_2, N_2 H_8 O) + 4$ aq. ausgedrückt werden müssen.

V. Fünf-Viertel kohlensaures Ammoniak.

Diefs ist das bei der langsamen Destillation des gewöhnlichen Sesquicarbonats sich im Halse und der Wölbung der Retorte in krystallinischen Krusten und Massen ansetzende Sublimat. Von dem gewöhnlichen Sesquicarbonat unterscheidet es sich nur durch seine Zusammensetzung.

Diese ist nach der Analyse:

	gefunden		berechnet
4 Aeq. Ammoniak . .	31,13	—	31,85
5 At. Kohlensäure . .	52,92	—	51,38
4 — Wasser	15,95	—	16,77
	100,00	—	100,00.

Seiner Zusammensetzung nach läfst es sich als ein Doppelsalz von gewöhnlichem Sesquicarbonat mit dem für sich nicht darstellbaren neutralen kohlensauren Ammoniumoxyd betrachten; da aber das Sesquicarbonat höchst wahrscheinlich selbst ein Doppelsalz ist, so ist es vorzuziehen, das Salz als eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak und Bicarbonat von Ammoniumoxyd zu betrachten, nach der Formel: $3 (CO_2 + N_2 H_6) + (2 CO_2, N_2 H_8 O + 3$ aq.) Letzteres Salz mit 3 At. Wasser ist zwar noch nicht bekannt, aber wahrscheinlich existirt es unter den zahlreichen Verbindungen des Bicarbonats mit Wasser, die dargestellt werden können.

Bei der Analyse verschiedener Stücke des Sublimats war der Kohlensäuregehalt etwas höher, so dafs er in den des gewöhnlichen Sesquicarbonats überzugehen schien.

Digitized by Google

VI. Fünf-Viertel kohlensaures Ammoniak mit einem gröfseren Wassergehalte.

Dieses Salz sublimirt, wenn das $\frac{5}{4}$ kohlensaure Ammoniak einer ähnlichen langsamen Destillation unterworfen wird wie das Sesquicarbonat. Unterbricht man die Destillation, wenn der Retorteninhalt flüssig und klar geworden ist, so entwickelt sich bei der Destillation von neuem Kohlensäure und es sublimirt ein festes Salz; der Retorteninhalt erstarrt beim Erkalten zu einem scheinbar festen Salze, das an Löschpapier viel Wasser abgibt. — Das sublimirte Salz hat folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet
4 Aeq. Ammoniak . .	30,53	— 30,61
5 At. Kohlensäure . .	48,56	— 49,32
5 — Wasser	20,91	— 20,07
	100,00	— 100,00.

Als ein Doppelsalz von wasserfreiem Carbonat mit wasserhaltigem Bicarbonat betrachtet, hätte das Salz die Formel: $3\,(CO_2 + N_2\,H_6) + (2\,CO_2, N_2\,H_8O) + 4$ aq. Bei der Destillation des Sesquicarbonats mit dem gröfseren Wassergehalte bildet sich dasselbe Salz.

VII. Fünf-Viertel kohlensaures Ammoniak mit dem gröfsten Wassergehalt.

Diefs ist das Salz, das aus der bei Destillation des $\frac{5}{4}$ kohlensauren Ammoniaks in der Retorte zurückbleibenden klaren Flüssigkeit herauskrystallisirt. Seine Zusammensetzung ist nach der Analyse:

	gefunden	berechnet
4 Aeq Ammoniak . . .	22,70	— 23,90
5 At. Kohlensäure . .	38,31	— 38,50
12 — Wasser	38,99	— 37,60
	100,00	— 100,00.

Digitized by Google

Als Doppelsalz betrachtet hat dieses Salz die Formel: $3\ (CO_2, N_2 H_6) + (2\ CO_2, N_2 H_8 O) + 11$ aq.

VIII. Zweifach kohlensaures Ammoniak.

Aufser dem bekannten, nach der Formel $2\ CO_2, N_2 H_6 + 2\ H_2O$ zusammengesetzten Salze gibt es noch ein anderes mit gröfserem Wassergehalt, das bis jetzt unbekannt war und von dem erst in dem folgenden Abschnitte die Rede ist. Ersteres Salz erhielt ich auf verschiedene Weise und zwar krystallisirt nur einmal, bei Verdampfung einer Auflösung des neutralen kohlensauren Ammoniaks unter der Luftpumpe. Die Krystalle haben dieselbe Form und Constitution wie das zweifach kohlensaure Kali.

In pulverförmiger Gestalt erhält man dieses Salz durch rasches Verdampfen einer völlig gesättigten Auflösung des käuflichen Sesquicarbonats über Schwefelsäure unter der Luftpumpe. Es setzt sich als schwerlösliches Salz ab, das rasch zwischen Fliefspapier getrocknet werden mufs.

Verdampft man die Auflösung des Sesquicarbonats langsam unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man ein Salz mit mehr Kohlensäure als im Bicarbonat; nimmt man aber statt Schwefelsäure zum Absorbiren des Wassers Kalihydrat und Aetzkalk oder Chlorcalcium, so erhält man das Bicarbonat als krystallinische Masse. Die Analyse der 3, auf verschiedene Weise erhaltenen Salze, gab folgende Resultate:

	Krystall.	über SO_3 verd.	über KO verd.	berechnet
1 Aeq. Ammoniak	21,39	21,24	21,12	21,60
2 At. Kohlensäure	56,09	55,42	55,95	55,72
2 — Wasser	22,52	23,34	22,93	22,68
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Verdampft man die Auflösung von $\frac{2}{4}$ kohlensaurem Am-

Digitized by Google

moniak über Schwefelsäure unter der Luftpumpe, so erhält man das Bicarbonat ebenfalls.

Die Angabe, dafs das gewöhnliche Sesquicarbonat, bei Aufbewahrung in unvollkommen verschlossenen Gefäfsen allmählig in Bicarbonat übergeht, ist vollkommen richtig, wie ich mich durch einen directen Versuch überzeugt habe.

Die Zusammensetzung des Bicarbonats des Ammoniumoxyds ist, wie auch die des Kalibicarbonats, ganz analog der des zweifach schwefelsauren Kali's und des zweifach schwefelsauren Ammoniumoxyds. Diese können bekanntlich als Doppelsalze von schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit Schwefelsäurehydrat angesehen werden; ebenso würde man jene für Doppelsalze von kohlensaurem Kali- und Ammoniumoxyd mit Kohlensäurehydrat halten können, wenn letzteres im isolirten Zustande bekannt wäre. *)

Wenn man diese Ansicht durchführen könnte und zugleich annehmen würde, dafs Kohlensäurehydrat und kohlensaures Ammoniak ($CO_2, N_2 H_6$) sich einander ersetzen könnten, so würden einige Formeln der Doppelsalze sehr einfach ausfallen. Das neutrale wasserhaltige kohlensaure Ammoniak würde dadurch dem Bicarbonat analog werden, nur dafs das kohlensaure Ammoniak des ersteren im letzteren durch Kohlensäurehydrat ersetzt würde; beide wären dann mit kohlensaurem Ammoniumoxyd verbunden.

Die Formel des Bicarbonats ist dann =

$$CO_2, H_2O + CO_2, N_2 H_8O.$$

Die des wasserhaltigen neutralen kohlensauren Ammoniaks =

$$CO_2 N_2 H_6 + CO_2, N_2 H_8O.$$

Das gewöhnliche Sesquicarbonat wäre dann eine Verbin-

*) Es ist vielleicht möglich, dafs die von Thilorier dargestellte feste Kohlensäure ein Hydrat derselben ist.

dung von kohlensaurem Ammoniumoxyd mit kohlensaurem Ammoniak und Kohlensäurehydrat; überhaupt alle Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak könnten dann als Verbindungen von kohlensaurem Ammoniumoxyd entweder mit Kohlensäurehydrat, oder mit kohlensaurem Ammoniak oder mit beiden betrachtet werden. Einige Salze würden aber noch überschüssiges Wasser enthalten.

IX. Zweifach kohlensaures Ammoniak mit einem gröfseren Wassergehalte.

Wird käufliches Sesquicarbonat gepulvert mit soviel kochendem Wasser übergossen, als gerade nothwendig ist, um es aufzulösen und wird das Glas unmittelbar, nachdem das Wasser hineingegossen, sorgfältig verschlossen, so dafs kein Kohlensäuregas, das sich heftig aus dem Sesquicarbonat durch das kochende Wasser entwickelt, wenn der Versuch in einem offenen Gefäfse angestellt wird, verloren gehen kann und dasselbe wieder während des Erkaltens von der Auflösung absorbirt wird, so erzeugen sich von der Oberfläche aus beim Erkalten Krystalle von bedeutender Gröfse, die sich noch viele Tage hindurch vermehren. Je mehr kochendes Wasser zur Auflösung verwendet wurde, desto später erzeugen sie sich, aber desto gröfser und regelmäfsiger sind sie.

Die heftige Kohlensäureentwickelung hört sogleich auf, wenn das Glas verschlossen wird, da das Gas durch den Druck selbst von der Flüssigkeit absorbirt wird.

Die Krystalle dieses Salzes sind, nach der Untersuchung meines Bruders, ein- und ein-axig. Es sind Combinationen der drei Prismen mit der geraden Endfläche und den beiden Seitenflächen, in welchen die Flächen des verticalen Prisma's vorherrschend sind.

Die Flächen sind in der Regel glatt und glänzend. Para-

Digitized by Google

lell den Flächen des verticalen Prisma sind die Krystalle sehr vollkommen spaltbar; andere Spaltungsflächen als diese sind nicht beobachtet worden. Die Flächen des verticalen Prisma sind bei verschiedenen Anschüssen bald grofs, bald klein: oft so klein, dafs sich die Flächen des obern und untern Endes berühren.

Von dem gewöhnlichen Bicarbonat, mit dem es öfters verwechselt worden zu seyn scheint, unterscheidet sich dieses Salz entschieden durch die Krystallform und auch durch die Zusammensetzung, die nach der Analyse folgende ist:

	gefunden			berechnet
	I.	II.		
2 Aeq. Ammoniak	20,31	19,72	—	20,45
4 At. Kohlensäure	52,82	52,96	52,05	52,73
5 — Wasser	26,87	27,32	—	26,82
	100,00	100,00		100,00.

Die Zuammensetzung entspricht also der Formel 4 CO_2, 2 N_2 H_8 O + 3 aq. und das Salz unterscheidet sich vom anderen Bicarbonat nur dadurch, dafs es ein halbes Atom Wasser mehr enthält.

X. Zweifach kohlensaures Ammoniak mit dem gröfsten Wassergehalte.

Dieses Salz erhielt ich als ein Sublimat bei der Destillation den $\frac{1}{4}$ kohlensauren Ammoniaks mit 5 At. Wasser. Es hat folgende Zusammensetzung:

	gefunden			berechnet
1 Aeq. Ammoniak	18,12	—	—	19,41
2 At. Kohlensäure . . .	50,67	—	50,86	— 50,05
3 — Wasser	31,21	—	—	30,44
	100,00			100,00.

Digitized by Google

XI. Sieben-Viertel kohlensaures Ammoniak.

Es wurde durch Destillation des Bicarbonats mit 3 At. Wasser erhalten, wobei wiederum eine Entwickelung von Kohlensäuregas und überhaupt ähnliche Erscheinungen statt fanden, wie bei der Destillation des Sesquicarbonats. Aus der Analyse ergibt sich folgende Zusammensetzung:

	gefunden			berechnet
4 Aeq. Ammoniak	19,41	—	—	20,71
7 At. Kohlensäure . . .	47,70	—	48,90	46,71
12 — Wasser	32,89	—	—	32,58
	100,00			100,00.

Die Darstellung dieses Salzes verdient, wie die des Bicarbonats mit dem gröfsten Wassergehalt, wiederholt zu werden. — Als Doppelsalz betrachtet lassen sich für dieses Salz die Formeln $3\,(CO_2, N_2 H_6) + (4\,CO_2, N_2 H_8 O + 11\,aq.)$ oder $3\,(CO_2, N_2 H_8 O) + (4\,CO_2, N_2 H_8 O + 8\,aq.)$ entwickeln.

XII. Neun-Viertel kohlensaures Ammoniak.

Wird eine Auflösung von gewöhnlichem Sesquicarbonat über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft, und dabei ein zu starkes Pumpen vermieden, so dafs die Auflösung nie ins Kochen kommt, so erhält man kleine Krystalle, die man nach ihrer Entstehung der Einwirkung der Schwefelsäure entziehen mufs, weil sie sonst verwittern und in gewöhnliches Bicarbonat übergehen.

Ihre Zusammensetzung ist folgende:

	gefunden			berechnet
4 Aeq. Ammoniak	19,12	—	18,47	— 19,19
9 At. Kohlensäure	55,83			— 55,65
10 — Wasser	25,05			— 25,16
	100,00			100,00.

Digitized by Google

Durchsichtige Krystallrinden von einer anderen Bereitung gaben 57,33 pCt. Kohlensäure; es ist möglich, dafs dieſs $\frac{2}{4}$ kohlensaures Ammoniak mit einem anderen Wassergehalte war, denn nimmt man in dem Salze statt 10 nur 9 Atome Wasser an, was in der That wahrscheinlicher ist, so enthält dasselbe 57,69 pCt. Kohlensäure.

Das $\frac{2}{4}$ kohlensaure Ammoniak entsteht nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Auflösung des Sesquicarbonats. Indem sich dasselbe durch Verlust von neutralem kohlensauren Ammoniak in Bicarbonat verwandelt, wird von ersterem nur das Ammoniak von der Schwefelsäure aufgenommen, deren Oberfläche sich mit einer starken Efflorescenz von schwefelsaurem Ammoniumoxyd bedeckt, während sich die Kohlensäure nach und nach mit dem Bicarbonat verbindet. Bei zu raschem Pumpen bildet sich unter den angeführten Umständen aus dem Sesquicarbonat nur Bicarbonat, weil dann die ausgeschiedene Kohlensäure zu rasch entfernt wird.

Das $\frac{2}{4}$ kohlensaure Ammoniak hält den Theil der Kohlensäure, den es mehr als das Bicarbonat besitzt, nur schwach gebunden, so dafs es sehr leicht zu letzterem verwittert.

Die Bildung dieses Salzes ist mir indessen nur selten gelungen; sie scheint von der Concentration der Auflösung und von der nicht zu raschen, aber auch nicht zu langsamen Verdampfung unter der Luftpumpe abhängig zu seyn.

Als Doppelsalz betrachtet, erhält es die zusammengesetzte Formel: $(CO_2, N_2 H_6) + (4 CO_2, 2 N_2 H_8 O) + (4 CO_2, N_2 H_8 O) + 7$ aq. (oder 6 aq. wenn 9 At. Wasser im Salze enthalten sind).

Man sieht wohl leicht ein, dafs die Zahl der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak leicht noch hätte vermehrt werden können, wenn ich die Untersuchung hätte

Digitized by Google

weiter fortsetzten wollen. Die Destillation der verschiedenen Arten des Bicarbonats, des $\frac{7}{4}$ und der verschiedenen Arten des $\frac{5}{4}$ kohlensauren Ammoniaks bringen gewifs neue Doppelsalze hervor, welche man sich aus Carbonat verbunden mit Bicarbonat und Quadricarbonat denken kann.

Unter den Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak verliert nur das $\frac{9}{4}$ kohlensaure Salz einen Theil der Kohlensäure im festen Zustande. Die übrigen Verbindungen erleiden dagegen bei gewöhnlicher Temperatur eine umgekehrte Zersetzung. Sie entwickeln vorzugsweise theils Ammoniak, theils, wie reines Ammoniak riechendes, wasserfreies Carbonat. Wenn daher auch die sauren Salze, frisch bereitet, nicht nach Ammoniak riechen, so ist dieſs doch der Fall, wenn sie einige Zeit in einem gut verschlossenen Gefäfse aufbewahrt sind. Auch das Bicarbonat macht hievon keine Ausnahme und dieſs scheint vielleicht anzudeuten, daſs es eine Neigung hat sich in $\frac{9}{4}$ kohlensaures Salz zu verwandeln. Auch die Auflösungen der kohlensauren Ammoniaksalze riechen bei gewöhnlicher Temperatur nach Ammoniak.

Bei erhöhter Temperatur hingegen entwickeln die kohlensauren Ammoniaksalze, ebenso die Auflösungen davon, das Carbonat natürlich ausgenommen, Kohlensäure. Die Auflösungen sämmtlicher Salze werden durchs Kochen in neutrales Salz verwandelt und die festen Salze verlieren einen Theil der Säure und geben zum Theil neutrales, zum Theil ein minder saures Salz.

Digitized by Google

Untersuchungen über die chemische Natur der Zuckerarten;

von *E. Peligot.*

---

1. *Rohrzucker* oder Runkelrübenzucker. Dieser ist schon sehr oft analysirt worden von Berzelius, Dumas und Pelletier, Prout, Brunner, Liebig und die erste Analyse desselben rührt von Gay-Lussac und Thenard her. Die Formel, welche man aus diesen Analysen für die Zusammensetzung des Zuckers abgeleitet hat, ist $C_{12} H_{22} O_{11}$. Herr Peligot hat nun das Atomgewicht des Zuckers aus verschiedenen Verbindungen desselben zu bestimmen gesucht. Berzelius hat schon vor 23 Jahren eine Bleiverbindung des Zuckers untersucht und ihre Zusammensetzung ausgedrückt durch $C_{12} H_{20} O_{10} + 2\,PbO$.

Peligot hat sie ebenfalls dargestellt, nimmt aber eine andere Formel dafür an, die mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen besser übereinstimmt. Er fand sie zusammengesetzt aus:

			Atome		berechnet in 100
Bleioxyd	59,1	—	2	—	59,0
Kohlenstoff	19,1	—	12	—	19,4
Wasserstoff	2,4	—	18	—	2,3
Sauerstoff	19,4	—	9	—	19,3
	100,0.				100,0.

Der wasserfreie Zucker wäre demnach $C_{12} H_{18} O_9$ und nicht wie man bisher annahm $C_{12} H_{20} O_{10}$. Aufser mit Bleioxyd verbindet sich der Zucker auch noch mit anderen Basen. Dafs er den Kalk und Baryt auflöst ist schon lange bekannt. Dabei bilden sich wahre Saccharate von einer bemerkenswerthen Beständigkeit.

Digitized by Google

Herr Peligot hat das Barytsaccharat im krystallisirten Zustande auf folgende Weise dargestellt: eine wässrige Zukkerlösung wird mit Barytwasser versetzt und nachdem beide Flüssigkeiten gemischt und noch mit Wasser verdünnt worden sind, gekocht, bis in der Flüssigkeit kleine Krystalle entstehen, welche sich an den Gefäfswänden anhängen. Wenn man mit concentrirteren Flüssigkeiten arbeitet, z. B. 1 Th. kaustischen Baryt in 3 Th. Wasser gelöst und mit einem Zuckersyrup aus 2 Th. Zucker und 4 Th. Wasser bestehend, so sieht man das Gemisch, nach einigen Augenblicken der Berührung zu einem krystallinischen Magma gerinnen, dessen Consistenz beim Erwärmen noch zunimmt. Das entstandene Saccharat wird nun mit kaltem Wasser ausgewaschen, in dem es sehr wenig löslich ist. Da es aber, eben so begierig als Barythydrat, die Kohlensäure aus der Luft anzieht, so mufs das Auswaschen mit zuvor ausgekochtem Wasser geschehen und das Trocknen, vor der atmosphärischen Luft geschützt, vorgenommen werden.

Das Salz ist glänzend und blättrig, nicht unähnlich der krystallisirten Borsäure, schmeckt kaustisch und bläut geröthete Lakmustinktur. Die Kohlensäure und alle andern Säuren zersetzen es und scheiden den Zucker unverändert ab.

Die Analyse lieferte Herrn Peligot folgende Resultate:

I. 0,887 Substanz 0,420 schwefelsauren Baryt.
0,812 „ 0,855 Kohlensäure und 0,342 Wasser.
II. 0,428 „ 0,976 schwefelsauren Baryt.
0,500 „ 0,507 Kohlensäure und 0,200 Wasser.

Diefs gibt für 100 Th.:

	I.	II.	Atome	berechnet
Baryt	31,0	31,0	1	30,7
Kohlenstoff	28,1	28,0	12	29,5
Wasserstoff	4,5	4,4	22	34,4
Sauerstoff	36,4	36,6	11	35,4.

Digitized by Google

Das Barytsaccharat verliert selbst bis 200° erhitzt kein Wasser und wäre zusammengesetzt aus 1 At. krystallisirtem Zucker und 1 At. Baryt. Diese Anomalie sucht Herr Peligot durch die grofse Verwandtschaft des Baryts zum Wasser zu erklären, welche in Verbindung mit einer so schwachen Säure, wie der Zucker, nicht aufgehoben ist.

Die Verbindung des Zuckers mit Kalk wird, nach Hrn. Peligot, bereitet, indem man gelöschten Kalk mit einer wässrigen Zuckerlösung zusammenbringt. Das erhaltene Produkt ist von harzähnlichem Ansehen ungefärbt und brüchig. Man kann es auch durch Weingeist aus der wässrigen Lösung fällen, die einen Ueberschufs von Zucker enthalten mufs.

Das Kalksaccharat enthält 14 Procent Kalk. Die Formel, welche Herr Peligot dafür aufstellt, ist $C_{12} H_{22} O_{11} + CaO$. Er gibt hierbei die Resultate seiner Analyse nicht an, um daraus über die Richtigkeit der Formel urtheilen zu können, die jedenfalls zweifelhaft ist. Das Kalksaccharat hat, wie mehrere Kalksalze, die Eigenschaft im kalten Wasser löslich zu seyn, beim Erwärmen aber sich auszuscheiden und sich wieder zu lösen, wenn die Flüssigkeit erkaltet.

Herr Peligot hat endlich auch noch eine Verbindung des Zuckers mit Kochsalz dargestellt. Die Lösung von 1 Th. Kochsalz und 4 Th. Zucker wurde bis zur Syrupconsistenz abgedampft, dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die ersten Krystallisationen lieferten reinen Zucker, zuletzt krystallisirt die Verbindung, welche so löslich ist, dafs sie an der Luft zerfliefst. Bei der Analyse gaben I. 0,422 Substanz 0,570 Kohlensäure und 0,223 Wasser. II. 0,400 Subst. 0,540 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

	in 100 Th. I.		II.		Formel		berechnet
Kohlenstoff . .	37,3	—	37,3	—	24 At.	—	37,2
Wasserstoff . .	5,8	—	5,6	—	42 „	—	5,3
Sauerstoff . . .	42,4	—	42,3	—	21 „	—	42,7
Chlornatrium . .	14,5	—	14,80	—	1 „	—	14,8.

Digitized by Google

Man kann diese Verbindung betrachten als bestehend aus 1 At. wasserhaltigem Zucker und 1 At. Zucker, dessen eines At. Wasser durch ein Aequivalent Chlornatrium ersetzt ist, oder auch, wenn man das Atom des Zuckers noch einmal so hoch annimmt, als es bisher geschehen ist, als eine Verbindung von 1 At. Zucker und 1 At. Chlornatrium. Herr Peligot gibt der letztern Ansicht den Vorzug.

2. *Harnzucker;* dieser hat dieselbe Zusammensetzung wie der Stärkezucker, Traubenzucker und der Zucker, der sich im Honig findet. Die Analyse ergab

	I.	II.	III.	Formel	berechnet
Kohlenstoff	36,4 —	36,8 —	36,7 —	12 At. —	36,8
Wasserstoff	7,4 —	— —	7,3 —	28 „ —	7,0
Sauerstoff	56,2 —	— —	56,0 —	14 „ —	56,2.

Im luftleeren Raume bei 140° getrocknet verlor er 9,1 pCt. Wasser.

Der Traubenzucker, unter denselben Umständen getrocknet, verlor 9,0.

Guerin hat gefunden, dafs der Stärkezucker 9,44 Wasser verliert.

Wenn man annimmt, dafs $C_{12}\ H_{28}\ O_{14}$ 2 At. Wasser verliert, so würde der berechnete Verlust = 9,0 seyn.

Auch aus diesen Resultaten geht also die Identität dieser Zuckerarten hervor. Aufserdem besitzen sie aber auch die gemeinschaftliche Eigenschaft, sich mit Chlornatrium zu verbinden und diese Verbindungen sind gleich zusammengesetzt.

Calloud hat zuert 1825 die Verbindung des Harnzuckers mit Chlornatrium untersucht. Die Analyse lieferte Hrn. Peligot im Durchschnitt 13 pCt. Chlornatrium und mit Kupferoxyd verbrannt erhielt er:

Digitized by Google

	I.		II.		Formel		berechnet
Kohlenstoff . .	33,3	—	33,4	—	24 At.	—	33,4
Wasserstoff . .	5,9	—	6,0	—	52 „	—	5,9
Sauerstoff . . .	47,8	—	47,6	—	26 „	—	47,4
Chornatrium . .	13,0	—	13,0	—	1 „	—	13,3.

Bei 160° im luftleeren Raume getrocknet verlor die Verbindung 6,0 pCt. Wasser. Die Rechnung ergibt, wenn man diesen Verlust gleich 3 At. setzt, 6,1.

Erdmann hat, bei einer früheren Arbeit über diesen Gegenstand (Journ. f. prakt. Chemie Bd. XIII. S. 111)*), gefunden, dafs bei 100° 4,08 pCt. Wasser weggehen, was 2 Atomen entspricht. Durch Peligot's Arbeit veranlafst stellte er neuerdings wieder einige Versuche an (Journ. f. prakt. Chemie Bd. XVI. S. 247), aus denen hervorgeht, dafs bei 100°—125° nur 2 At. Wasser aus der Verbindung entfernt werden können, dafs aber bei 150°—160° Zersetzung eintritt, indem die Substanz einen Caramelgeruch verbreitet, bräunlichgelb wird und zusammensintert.

Die Analyse der Chlornatriumverbindung des Harnzuckers wurde früher auch von Brunner ausgeführt, die erhaltenen Resultate weichen aber sehr von denen Peligot's hinsichtlich des Kohlenstoffs ab, von dem Ersterer viel mehr erhielt, was offenbar daher rührt, dafs Brunner die bei 100°, Peligot die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Materie analysirt hat.

Mit Bleioxyd verbinden sich diese Zuckerarten nicht so leicht, als der Rohrzucker.

Berzelius sagt von der Verbindung, dafs man sie, ohne Zersetzung, nicht bis 100° erhitzen könne. Peligot versetzte eine reine ammoniakhaltige Lösung von essigsaurem Blei mit Zuckerlösung, von der man einen Ueberschufs anwenden mufs. Der entstehende Niederschlag löst sich anfangs wieder auf,

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVIII. S. 334.

Digitized by Google

bleibt aber zuletzt, wird ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet. Wenn dieſs geschehen ist, kann er auf 150° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; er nimmt nur eine etwas gelbliche Farbe an.

Seine Analyse gab folgende Zusammensetzung:

0,340 Substanz lieferten 0,305 schwefelsaures Bleioxyd.

1,423 „ „ 0,729 Kohlensäure und 0,274 Wasser. In 100 Theilen:

		Formel	berechnet
Kohlenstoff .	14,1	— 24 At.	— 14,6
Wasserstoff .	2,1	— 42 „	— 2,0
Sauerstoff . .	17,8	— 21 „	— 16,9
Bleioxyd . .	66,0	— 6 „	— 66,5.

Peligot hat auch Verbindungen des Stärkezuckers mit Baryt und Kalk dargestellt, ihre Darstellung ist aber sehr schwierig, wegen der verändernden Einwirkung, welche diese Basen, wie weiter unten gezeigt werden wird, auf den Zucker äufsern. Um die Barytverbindungen zu erhalten, mufs der Zucker sowohl, als der Baryt in verdünntem Holzgeist gelöst werden. Wenn man diese Lösungen vermischt, einen Ueberschufs von der Zuckerlösung anwendend, so erhält man sogleich einen flockigen, vollkommen weifsen Niederschlag, den man wiederholt mit immer stärkerem Holzgeist auswäscht und dann schnell zwischen Fliefspapier preſst. Man trocknet ihn nun im luftleeren Raume; wenn man dazu sogleich Schwefelsäure anwendet, so wird die Substanz an einigen Stellen braun, was man dadurch vermeidet, dafs man sich anfangs des Kalks und später erst der Schwefelsäure bedient. Auf diese Weise erhält man ein vollkommen weifses Produkt, aus welchem der Zucker mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften, wieder abgeschieden werden kann. Er kann im luftleeren Raume bis zu 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden, nur wird die Farbe dadurch hellgelb,

Digitized by Google

über 100° aber tritt Zersetzung ein. Bei der Analyse lieferten 1) 1,198 Substanz 0,645 schwefelsauren Baryt. 2) 0,378 0,205 schwefelsauren Baryt. 3) 0,682, 0,364 schwefelsauren Baryt und 1) 0,500 Substanz 0,418 Kohlensäure und 0,207 Wasser. 2) 0,557 Substanz 0,477 Kohlensäure und 0,214 Wasser. 3) 0,706 Substanz 0,706 (? D. Red.) Kohlensäure und 0,295 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	At.	berechnet
Kohlenstoff	23,1 —	23,6 —	23,9 —	— —	24 —	23,3
Wasserstoff	4,7 —	4,1 —	4,6 —	— —	56 —	4,4
Sauerstoff	36,8 —	36,8 —	36,5 —	— —	28 —	35,8
Baryt	35,4 —	35,5 —	35,0 —	37,0 —	3 —	36,5.

Die Verbindung des Stärkezuckers mit Kalk hat eine ähnliche Zusammensetzung und Eigenschaften. Man erhält sie, wenn man eine Auflösung von Kalk in Stärkezuckersyrup unmittelbar nach ihrer Darstellung durch Alkohol fällt. Ebenso wie der Stärkezuckerbaryt würde auch die Kalkverbindung alles Wasser des Zuckers enthalten, doch gibt Herr Peligot zu, dafs wegen der schwierigen Darstellungsart und der leichten Veränderlichkeit dieser Substanzen, die genaue Menge Wasser, welche sie enthalten, nicht mit aller Gewifsheit bestimmt werden könne.

Auch für diese Zuckerarten nimmt Herr Peligot das Atomgewicht doppelt so grofs als gewöhnlich und den im Bleisaccharat enthaltenen Zucker für den wasserfreien an, dessen Formel gleich $C_{24}\ H_{42}\ O_{21}$ ist.

Veränderungen des Stärkezuckers durch Basen. Der Stärkezucker löst, wie der gewöhnliche, bei Gegenwart von Wasser eine grofse Menge Kalk, Baryt, Strontian; aber, bei vollkommner Reinheit des Zuckers und selbst, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur operirt hat, nimmt die Lösung mit der Zeit, auch bei Ausschlufs der atmosphärischen Luft, eine

Digitized by Google

dunkelgelbe Farbe an. Dampft man sie unmittelbar nach ihrer Bereitung im luftleeren Raume ab, so hinterläfst sie eine brüchige, durchsichtige Masse, von 18 — 20 pCt. Kalkgehalt. Wenn man sie dagegen sich selbst überläfst, so nimmt ihre alkalische Reaction nach und nach ab und der Kalk kann nicht mehr durch Kohlensäuregas ausgefällt werden. Schlägt man ihn durch Oxalsäure nieder, einen Ueberschufs derselben vermeidend, so erhält man eine auf Lakmuspapier stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche, mit Hefe vermischt, nicht mehr in Gährung versetzt werden kann. Der Zucker ist also zerstört und in eine Säure verwandelt, welche die Base vollkommen sättigt. Durch basisch essigsaures Bleioxyd schlug Herr Peligot die Säure aus ihrer Verbindung mit Kalk nieder und entfernte durch Schwefelwasserstoff das Blei. Er hat die Säure nicht näher untersucht und sagt davon nur, dafs sie in Wasser sehr löslich ist, nach dessen Verdunstung im luftleeren Raume sie als eine unkrystallisirbare Masse vom Ansehen der Gerbsäure zurückbleibt. Im trocknen Zustande zieht sie begierig die Feuchtigkeit aus der Luft an und bei einer Temperatur über 100° zersetzt sie sich. Ihre Verbindungen mit Basen scheinen alle, mit Ausnahme des Bleisalzes, in Wasser löslich zu seyn. Herr Peligot nennt sie *Kalizuckersäure*, Dumas schlägt dafür den Namen *Glucinsäure* vor. Bei der Analyse lieferte sie in 100 Theilen:

		Formel	berechnet
Kohlenstoff . .	14,8	24	15,4
Wasserstoff . .	1,9	30	1,5
Sauerstoff . . .	14,0	15	12,8
Bleioxyd . . .	69,3	6	70,3.

Der wasserfreie Zucker hat also, um sich in diese Säure zu verwandeln, die Elemente von 6 At. Wasser abgegeben.

Die Bildung dieser Säure geschah bei gewöhnlicher Tem-

Digitized by Google

peratur; wendet man eine höhere an, so erhält man ein anderes Produkt.

Mischt man z. B. eine heifse gesättigte Lösung von Barythydrat mit Stärkezucker, bei 100° in seinem Krystallwasser geschmolzen, so tritt eine sehr heftige Reaction ein, unter plötzlicher Entwicklung einer grofsen Menge Wasserdampf. Diefs geschieht besonders, wenn man, statt Kalk oder Baryt, Kali oder Natron anwendet. Zu gleicher Zeit wird die Masse tief braun, wenn man die erhöhte Temperatur beibehält. Man erhält nun durch Wasser eine braune Lösung, welche, nachdem sie durch eine Säure gesättigt worden ist, mit basisch essigsaurem Bleioxyd, sowie mit neutralem und mit salpetersaurem und schwefelsaurem Kupferoxyd einen braunen reichlichen Niederschlag gibt. Wenn man endlich Salzsäure im Ueberschufs zufügt, so entsteht ein schwarzer flockiger Niederschlag, welcher mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, der Ulminsäure ähnlich sieht. Seine Zusammensetzung weicht aber von dieser ab.

Durch die Analyse wurde in 100 Th. gefunden:

	I.		II.
Kohlenstoff	62,9	—	62,0
Wasserstoff	5,3	—	5,4.

Wenn der Wasserstoffgehalt um $\frac{1}{100}$ geringer wäre, würden diese Resultate zu folgender Formel passen:

	At.		berechnet in 100 Th.
Kohlenstoff	24	—	62,0
Wasserstoff	20	—	4,2
Sauerstoff	10	—	34,8.

Vielleicht ist die Schwierigkeit der Reinigung dieses Körpers Ursache dieser Abweichung. Herr Svanberg hat eine schwarze Säure beschrieben, erhalten durch Behandlung der Catechusäure mit kaustischem Kali, welche er Japon-

Digitized by Google

säure nennt und die sehr viel Aehnlichkeit mit der so eben beschriebenen Säure hat, für welche Dumas den Namen *Melasinsäure* (Acide melasique) vorgeschlagen hat. Die Japonsäure enthält in 100 Th. 62,19 C, 4,26 H und 33,55 O.

Indessen ist doch die Identität beider Säuren zweifelhaft durch die Verschiedenheit des Wasserstoffgehaltes und dadurch, dafs diese Säure in Alkohol leichtlöslich ist, während die Japonsäure sich nur schwierig darin löst.

Herr Peligot hat endlich noch bei der Erzeugung der beschriebenen Säuren aus dem Zucker die Gegenwart eines nicht flüchtigen Körpers bemerkt, der mit einer auffallenden Leichtigkeit Silbersalze reduzirt, den er jedoch noch nicht näher untersucht hat.

Nach dem bis jetzt über das Verhalten der Alkalien gegen den Traubenzucker Angeführten wäre dasselbe dreifacher Art. Zuerst nämlich Verbindung ohne Veränderung; bei längerer Berührung und gewöhnlicher Temperatur tritt Zersezzung und, unter Abgabe von Wasser, Bildung einer ersten Säure ein und endlich, wenn die Einwirkung durch eine erhöhte Temperatur unterstützt wird, scheidet sich noch mehr Wasser ab und eine zweite Säure, die Melasinsäure, entsteht.

Diese letztere, welches auch ihre Zusammensetzung sey, ist von besonderem Interesse, denn sie scheint sich unter verschiedenen Umständen zu erzeugen und das Endresultat der Umwandlung einer gewissen Anzahl organischer Substanzen zu seyn. Sie entsteht z. B. bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Rohrzucker und ist wahrscheinlich in mehreren Fällen bis jetzt mit der Ulminsäure verwechselt worden.

Veränderungen des Stärkezuckers durch Säuren. Herr Peligot hat hauptsächlich nur die Veränderung studirt, welche der Stärkezucker durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erleidet und gefunden, dafs sich diese da-

Digitized by Google

mit zu einer der Benzoeschwefelsäure und der Aetherschwefelsäure in ihrer Zusammensetzung ähnlichen Säure verbindet.

Er nennt diese neue Säure *Zuckerschwefelsäure* und gibt dafür folgende Bereitungsart an:

Man schmilzt einen Theil krystallisirten Stärkezucker im Wasserbad und mischt alsdann $1\frac{1}{2}$ Theile concentrirte Schwefelsäure zu. Da sich die Mischung sehr erhitzt, mufs man die Schwefelsäure nur in kleinen Portionen zusetzen, während man beständig umrührt und, wenn es nöthig ist, das Gefäfs in kaltes Wasser setzt. Wenn der Zucker nicht ganz rein oder die Reaction ein wenig zu heftig ist, so erhält man das Produkt von brauner Farbe, welches jedoch der Reinheit des Bleisalzes nicht schadet, das man hierauf darstellt, um die Zuckerschwefelsäure von freiem Zucker oder freier Schwefelsäure zu trennen.

Um diese Trennung zu bewerkstelligen sättigt man das Gemischte mit Kreide, nachdem man es zuvor mit einer grofsen Menge Wassers verdünnt hat. Der zuckerschwefelsaure Kalk bleibt aufgelöst, während der entstandene Gyps gröfstentheils niederfällt. Der filtrirten Flüssigkeit setzt man nun so lange essigsauren Baryt zu, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht, welcher von der Zersetzung des noch in der Flüssigkeit gelösten Gypses herrührt, und schlägt alsdann die Zuckerschwefelsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd nieder. Wenn nicht alle färbende Materie durch die vorhergehenden Präcipitationen entfernt worden ist, so kann diefs leicht durch basisch essigsaures Bleioxyd geschehen, welches dieselbe zuerst fällt. Das hierauf sich bildende zuckerschwefelsaure Bleioxyd ist völlig weifs und kann leicht ausgewaschen werden.

Im luftleeren Raume, anfänglich bei gewöhnlicher Tem-

Digitized by Google

peratur, später bei 170° getrocknet, wurde dafür folgende Zusammensetzung in 100 Thl. gefunden

	I.		II.		Formel		berechnet
Kohlenstoff . .	18,0	—	18,6	—	24 At.	—	18,0
Wasserstoff . .	2,38	—	2,6	—	40 „	—	2,4
Sauerstoff . .	19,42	—	21,5	—	20 „	—	19,9
Schwefelsäure .	4,9	—	4,1	—	1 „	—	4,9
Bleioxyd . .	55,3	—	53,2	—	4 „	—	54,8.

Die rationelle Formel dieser neuen Säure mufs erst durch Analysen mehrerer ihrer Verbindungen ausgemittelt werden.

Durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff, erhält man die freie Säure in Auflösung. Diese röthet Lakmustinktur, fällt Barytsalze nicht und hat einen der Limonade ähnlichen Geschmack. Beinahe alle ihre Salze sind in Wasser löslich. Ihre Unbeständigkeit im isolirten Zustande ist sehr grofs. Die Hitze des Wasserbades schon verändert schnell ihre Auflösung, Zucker und Schwefelsäure erzeugend; ja sogar im luftleeren Raume verdunstet, zersetzt sie sich, denn der Rückstand, welchen man erhält, fällt reichlich die Barytsalze.

Der Rohrzucker, auf dieselbe Weise mit Schwefelsäure behandelt, scheint ebenfalls, aufser den schwarzen Producten, Zuckerschwefelsäure oder eine analoge zu liefern.

Veränderungen der Zuckerarten durch Hitze.

Hierbei ist das Endresultat dasselbe, welches auch die Natur des angewendeten Zuckers sey.

Es ist bekannt, dafs jeder Zucker bei höherer Temperatur schmilzt und später sich zersetzt. Der gewöhnliche und der Stärkezucker bieten auch hierbei auffallende Verschiedenheiten dar. Der Erstere schmilzt bei 180° und fängt erst bei 200° an, eine Zersetzung unter Wasserverlust zu erfahren; der Traubenzucker und Stärkezucker schmelzen ehe

Digitized by Google

die Temperatur 100° erreicht und verliert 9% Wasser ohne eine Veränderung in ihrer Zusammensetzung zu erleiden; nach diesem erst fangen sie an, wenn die Temperatur fortwährend steigt, sich zu bräunen und zersetzt zu werden. Bei 180°, wo der gewöhnliche Zucker schmilzt, wird er nicht verändert und bildet eine klebrige, ungefärbte Flüssigkeit; kaum aber dafs diese Temperatur überschritten wird, bräunt er sich und verliert Wasser. Wenn man ihn bis auf 210° oder 220° im Oelbad erhitzt und einige Zeit in dieser Temperatur erhält, bläht er sich auf, die braune Farbe wird immer dunkler, es bilden sich aber durchaus keine gasartigen Producte, sondern nur Wasserdämpfe entweichen, welche eine Spur von Essigsäure und eine ölartige Materie vom eigenthümlichen Geruch des verbrannten Zuckers enthalten. Wenn das Aufblähen aufgehört hat, findet man in der Retorte einen schwarzen Rückstand von dem glänzenden Ansehen des Anthracits, welcher im Wasser vollkommen löslich ist. Seine sepiafarbene Lösung ist geschmacklos und nicht mehr der Gährung fähig.

Durch Behandeln mit Alkohol kann man ihn von unzersetztem Zucker und einem zufälligen Producte befreien, welches die dem gebrannten Zucker eigenthümliche Bitterkeit besitzt. Die auf diese Weise gereinigte Substanz, welche sich auch im Caramel findet, nennt Herr Peligot, um ihr nicht einen neuen Namen zu geben, Caramel. Bei 180° getrocknet war seine Zusammensetzung constant und seine etwas schwierige Analyse lieferte folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Formel	berechnet
Kohlenstoff .	46,6 —	46,6 —	47,5 —	24 At. —	47,5
Wasserstoff .	6,1 —	6,1 —	6,2 —	36 „ —	5,9
Sauerstoff . .	47,0 —	47,3 —	46,3 —	18 „ —	46,6.

Der Zucker verliert also, um in Caramel überzugehen, 4 At. Wasser und seine Zusammensetzung ist gleich der des wasserfreien Zuckers in der Bleiverbindung.

Digitized by Google

Der Stärkezucker, Harnzucker und Traubenzucker, unter denselben Umständen der Hitze ausgesetzt, liefern ein dem eben beschriebenen Caramel ähnliches Product.

Der Caramel spielt die Rolle einer schwachen Säure, fällt reichlich das ammoniakalische essigsaure Bleioxyd und bildet mit Barytwasser einen braunen voluminösen Niederschlag, welcher sich selbst nicht in heifsem Wasser löst.

Seine Analyse lieferte keine Resultate, aus denen seine Zusammensetzung mit Sicherheit abgeleitet werden könnte.

Es kommt bei der Bereitung des Caramels manchmal vor, dafs man die Temperatur überschreitet oder zu lange erhitzt, alsdann zersetzt sich dieser unter Verlust einer neuen Menge Wassers. Das Product dieser Zersetzung ist unlöslich und kann leicht vom Caramel getrennt werden.

Ueber die Verbindungen der Zuckerarten mit Basen und ihr Verhalten gegen Säuren, in Beziehung auf Peligot's Arbeit;

von *W. Stein.*

Herr Peligot stellt für einige dieser Verbindungen Formeln auf, die nicht mit der Theorie vereinbar sind. Es ist angenommen und durch die Erfahrung bestätigt, dafs sich eine Base mit einer Säure nicht verbindet, ohne ihr Aequivalent Wasser abzuscheiden. Der Zucker spielt aber in seinen Verbindungen mit Basen die Rolle einer mehrbasischen Säure; demungeachtet nimmt Herr Peligot an, dafs sein ganzer Wassergehalt in der Verbindung mit Baryt und Kalk zurückbleibe. Er erklärt diese Anomalie aus der grofsen Verwandtschaft des Baryts zum Wasser, sie läfst sich aber auf eine andere Weise ganz aufheben. Der Baryt hält nämlich bei der

Digitized by Google

Verbrennung 1 At. Kohlenstoff der organischen Substanz als Kohlensäure zurück, welches bei der Berechnung dem durch die Analyse gefundenen Kohlenstoff zugezählt werden mufs.

Diefs hat Herr Peligot unterlassen; wenn man aber zu den 28,1 Kohlenstoff, welche er bei der Analyse des Barytsaccharats erhielt, noch 1 At. addirt, so erhält man die Zahl 30,655 und eine mit der Theorie ganz übereinstimmende Formel, nämlich:

	Peligots Analyse		Formel		berechnet
Kohlenstoff	30,655	—	12 At.	—	30,585
Wasserstoff	4,400	—	20 „	—	4,128
Sauerstoff	33,945	—	10 „	—	33,617
Baryt . .	31,000	—	1 „	—	31,670.

Auf Herrn Professor Liebig's Veranlassung, der eine nähere Untersuchung dieses Gegenstandes wünschte, analysirte ich in seinem Laboratorium eine Probe eines reinen von Herrn Peligot selbst dargestellten Barytsaccharats, das folgende Zusammensetzung zeigte:

0,365 Substanz hinterliefsen nach dem Verbrennen 0,146 kohlensauren Baryt = 31,034 pCt. reinen Baryt.

I. 0,600 Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,622 Kohlensäure und 0,241 Wasser.

II. 0,7117 Substanz, ebenfalls mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,740 Kohlensäure und 0,283 Wasser.

Diefs entspricht, jeder Analyse 1 At. Kohlenstoff zugerechnet, in 100 Theilen

	I.		II. *)
Kohlenstoff	31,080	—	31,364
Wasserstoff	4,446	—	4,418
Sauerstoff	33,440	—	33,184
Baryt	31,034	—	31,034.

*) Der Ueberschufs in dem Kohlenstoffgehalt in diesen Analysen beruht offenbar auf der Einwirkung der Chromsäure oder des schmelzenden Bleioxyds auf den rückbleibenden kohlensauren Baryt, indem dieser eine partielle Zersetzung erfährt, ein Fall, der beim Kupferoxyd nicht eintritt.

Digitized by Google

Was hier von der Barytverbindung gesagt ist, mufs natürlicherweise auch für die Verbindung mit Kalk gültig seyn, von der Herr Peligot nur die Formel anführt.

Auch die Formel, welche Herr Peligot für die Verbindung des Bleioxyds mit Stärkezucker aufstellt, weicht von der Theorie ab, läfst sich aber ebenfalls damit in Einklang bringen. Er nimmt nämlich an, dafs das doppelte Atom des Stärkezuckers 7 At. Wasser abgibt und dafür nur 6 At. Bleioxyd aufnimmt. Die berechneten Zahlen stimmen jedoch mit den durch die Analyse gefundenen eben so gut, wenn man nur die Abscheidung von 6 Atomen Wasser annimmt, wie aus der vergleichenden Zusammenstellung beider Formeln erhellt. Herr Peligot hat in 100 Th. der Substanz gefunden:

		Formel	berechn.	2te Formel	nach dieser Formel berechn.
Kohlenstoff	14,1	— 24 At.	— 14,6	— 24 At.	— 14,47
Wasserstoff	2,1	— 42 „	— 2,0	— 44 „	— 2,16
Sauerstoff	17,8	— 21 „	— 16,9	— 22 „	— 17,37
Bleioxyd	66,0	— 6 „	— 66,5	— 6 „	— 66,00.

Verhalten des Rohrzuckers gegen Salzsäure. Mit conc. Schwefelsäure verbindet sich dieser Zucker nach Peligot zu einer eigenthümlichen Säure, der Zuckerschwefelsäure, gegen verdünnte Schwefelsäure und andere verdünnte Säuren verhält er sich anders; er verwandelt sich nämlich durch die Einwirkung derselben nach Malaguti*) zuerst in Traubenzucker, später in Humussäure und Ulmin und bei Luftzutritt bildet sich dabei auch Ameisensäure. Ich habe, von Herrn Prof. Liebig aufgefordert, ein Produkt untersucht, welches durch die Einwirkung der Salzsäure auf Rohrzucker in der Wärme entsteht und eine andere Zusammensetzung hat, als die Humussäure.

*) Annal. d. Pharm. Bd. XVII. S. 52. ff.

Digitized by Google

Wenn man Rohrzucker mit sehr verdünnter Salzsäure bei einer, nicht bis zum Kochen der Flüssigkeit gehenden, Temperatur behandelt, so fängt sehr bald ein brauner Niederschlag in geringer Menge an, sich abzusetzen, der sich später vermehrt, aber selbst nach einigen Stunden nur noch sehr wenig beträgt, sondert man denselben durch Filtriren von der braunrothen Flüssigkeit und erhitzt diese nun bis zum Kochen, so bildet sich ein schwarzer reichlicher Absatz, der nach dem Trocknen eine bläulich schwarze Farbe hat und glänzende Flitterchen eingemengt enthält.

Denselben Körper erhält man auch bei der Behandlung des Zuckers mit concentrirter Salzsäure in der Siedhitze. In kochendem Wasser ist er wenig löslich, in salzsäurehaltigem scheint er jedoch weit löslicher zu seyn, denn, wenn man ihn auf dem Filtrum auswäscht, sind die ersten, noch sehr sauren, Abwaschflüssigkeiten am stärksten gefärbt. In kaustischem Kali ist er nur wenig löslich, in Ammoniak in gröfserer Menge, doch nicht vollständig.

Durch die Verbrennung der bei 140° im Oelbade getrockneten Materie mit chromsaurem Bleioxyd wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,472 Substanz gaben 1,095 Kohlensäure und 0,195 Wasser.
II. 0,341 „ „ 0,795 „ „ 0,1455 „
III. 0,382 „ „ 0,894 „ „ 0,1625 „
IV. 0,4027 „ „ 0,943 „ „ 0,1738 „

Zu No. 1 — 3 war die durch concentrirte Salzsäure ohne Abscheidung des braunen Stoffes erhaltene Substanz verwendet worden, zu No. 4, die durch Kochen aus der vom braunen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit dargestellte.

Auf 100 Th. berechnet ergeben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff .	64,150	64,461	64,711	64,745
Wasserstoff .	4,590	4,736	4,722	4,790
Sauerstoff .	31,260	30,803	30,592	30,465

Digitized by Google

Aus diesen Resultaten läfst sich folgende Formel ableiten:

	berechnet in 100 Th.
24 At. Kohlenstoff	64,44
18 — Wasserstoff	4,46
9 — Sauerstoff	31,20.

Hiernach würde also durch den vereinten Einfluſs der Salzsäure und der Wärme aus dem wasserfreien Zucker nur Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniſs abgeschieden, wie sie Wasser bilden und zwar in der Art, daſs ein Doppelatom Zucker geradezu die Hälfte seines Sauerstoffs und Wasserstoffs abgibt.

Der oben erwähnte braune Körper scheint mit dem schwarzen gleich zusammengesetzt zu seyn; die Analyse lieferte jedoch etwas weniger Kohlenstoff.

Es gaben nämlich 0,389 Substanz 0,892 Kohlensäure und 0,1665 Wasser = 63,4 Kohlenstoff und 4,753 Wasserstoff in 100 Theilen.

Ueber das citronsaure Natron, den Brechweinstein, den Zucker und das Stärkmehl;

von *J. Berzelius.*

(Aus einem Briefe an Herrn Pelouze.)

Von der Betrachtung der Oxyde zusammengesetzter Radicale ist die Frage unzertrennlich „welches ist das Maximum der Anzahl von Sauerstoffatomen, die sich in einem Oxyde eines einfachen oder zusammengesetzten Radicals finden können?“ Diese Frage ist vom höchsten Interesse, aber ihre Lösung in diesem Augenblick noch unmöglich; doch haben wir keine positiven Beweise, daſs dieses Maximum die Zahl 7 überschreitet.

Digitized by Google

Diefs hat mich zur Untersuchung der neuen Theorie von Liebig über die Zusammensetzung der organischen Säuren geführt und meine Versuche haben vollkommen meine früher ausgesprochenen Ansichten bestätigt. Es ist mir gelungen auf eine unbestreitbare Weise darzuthun, dafs eine Temperatur von 180° die an Basen gebundene Citronsäure in eine Verbindung von $C_4 H_2 O_3 + C_4 H_4 O_4$ umwandelt. Ich werde die Erste dieser Säuren Aconitsäure nennen, weil sie dieselbe Zusammensetzung wie diese Säure hat und dieselben Salze bildet, die aber nicht verwechselt werden darf mit der Malein- und Paramaleinsäure, deren Eigenschaften sehr verschieden von denen der Aconitsäure sind.

Das durch die Hitze veränderte citronsaure Natron, geht wieder, wie bekannt, durch Behandlung mit Wasser in gewöhnliches citronsaures Natron über. Wenn man aber anstatt Wasser, Alkohol von 0,80 bis 0,82 anwendet, so erzeugt sich zwar ebenfalls eine grofse Menge gewöhnliches Salz, aber der Alkohol läfst nach dem Verdunsten einen sehr geringen Rückstand, welcher die Eigenschaften des aconitsauren Natrons hat.

Ich habe das citronsaure Silberoxyd mit in Alkohol gelöster sehr starker Salzsäure, die ich in, zur völligen Zersetzung des Silbersalzes unzureichender Menge anwandte, so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit eine gesäuerte salpetersaure Silbersolution nicht mehr fällte. Der verdunstete Alkohol lieferte einen ungefärbten Rückstand, welcher, in Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, nicht mehr krystallisirte und vollkommen der Säure glich, die man durch Erhitzen der krystallisirten Citronsäure, bis sie gelb zu werden anfängt, erhält. In diesem Rückstande befindet sich die künstliche Aconitsäure, welche keine Citronsäure mehr hervorbringt.

Durch Sättigung der aus dem veränderten citronsauren Salze gewonnenen Säure mit kohlensaurem Natron krystalli-

Digitized by Google

sirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung citronsaures Natron, aber man sieht bald, dafs in der Mutterlauge ein löslicheres und schwer krystallisirbares Salz enthalten ist. Alkohol von 0,883, der das citronsaure Natron nicht löst, nimmt das aconitsaure auf und man erhält beide Salze beinahe in dem durch die Theorie angezeigten Verhältnifs.

Es gibt zwei citronsaure Silbersalze, wovon das eine sich im ersten Augenblick der Fällung bildet und $AgO + C_4 H_4 O_4$ ist; das andere aber aus diesem schnell entsteht, wenn man die Flüssigkeit auf 60° erhitzt, dagegen nur langsam bei gewöhnlicher Temperatur sich bildet.

Es verändert alsdann sein Ansehen und verwandelt sich in ein krystallinisches, schweres Pulver, häufig aus, dem blofsen Auge sichtbaren, Krystallen bestehend. Wenn man das erste Salz schnell auswäscht und bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume trocknet, so gelingt seine Austrocknung, wenn auch nicht ganz ohne Zersetzung, doch so, dafs der gröfste Theil davon unverändert ist und es liefert alsdann, bis 60° oder 100° erhitzt, Wasser.

Diese Versuche beweisen, dafs die Citronsäure, sie sey an Wasser oder Basen gebunden, bei einer gewissen Temperatur eine Veränderung erleidet in der Art, dafs sich eine chemische Verbindung von zwei Atomen Citronsäure mit 1 At. Aconitsäure bildet. In der Verbindung dieser Doppelsäure mit Basen erzeugt Wasser aus der Aconitsäure wieder Citronsäure; aber mit dem Hydrate der Doppelsäure geht keine solche Umwandlung vor.

Der veränderte Brechweinstein, mit absolutem Alkohol und Schwefelwasserstoffgas behandelt, zersetzt sich langsam. Der absolute Alkohol hierauf in gröfserer Menge und heifs angewandt, zieht ein saures Kalisalz aus und eine gewisse Menge Antimonsulfür, welches von Neuem niederfällt, wenn man den Alkohol abdestillirt. Man erhält einen gummi-

Digitized by Google

ähnlichen Rückstand der in Wasser, welches das Antimonsulfür abscheidet, sehr löslich ist. Diese Lösung läfst, bei 80° abgedampft, einen wie Glas durchsichtigen Rückstand, welcher stark Lakmus röthet, rein sauer schmeckt, und, einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, zerstört wird, ohne den der Weinsäure eigenthümlichen Geruch, mit Hinterlassung von kohlensaurem Kali.

Die Menge dieses sauren Salzes ist gering im Verhältnifs zur angewandten Menge des Brechweinsteins, weil das Antimonoxyd ein At. Wasser mehr erzeugt, als zur Wiederherstellung der Weinsäure nöthig ist. Was man davon erhält, reicht übrigens hin, um zu beweisen, dafs die Weinsäure verändert worden ist. Ich habe die Zusammensetzung des neuen Salzes noch nicht untersucht, wenn sie aber $KO + C_4 H_2 O_4$ ist, so erklärt sie genügend die Veränderungen des Brechweinsteins.

Herr Payen glaubte bei der Untersuchung der Bleiverbindung des Stärkmehls gefunden zu haben, dafs sie bei 180° 1 At. Wasser verliert und seine Zusammensetzung alsdann gleich $2\,PbO + C_{12} H_{18} O_9$ sey.

Ich mufs mit Bedauern sagen, dafs meine Erfahrungen nicht mit denen des Herrn Payen übereinstimmen Ich habe das Bleiamylat nach seiner Methode bereitet, welche gut ist, dasselbe, wie Herr Payen selbst gethan hat, ein wenig unter 130° getrocknet und gefunden, dafs bei dieser Temperatur das Amylum noch unverändert ist, mit Ausnahme einer sehr kleinen, in Dextrin verwandelten, Menge. Bei 160° fängt es aber schon an gelb zu werden und bei 179° ist es blafs citrongelb. 6 Grammen des bei 129° getrockneten Amylats haben während des Trocknens kaum 0,03 an Gewicht verloren. Ein grofser Theil des Amylum's war in gefärbtes Dextrin verwandelt, welches ich dadurch getrennt habe, dafs ich einen Strom von Kohlensäure in die in Wasser befindliche Substanz

Digitized by Google

leitete; der andere Theil war nur durch die Hitze gelb gefärbtes Stärkmehl.

Herr Peligot hat beim Rohrzucker dieselbe Bemerkung gemacht, wie Herr Payen beim Amylum, und die Zusammensetzung desselben nach der Analyse des bei 170° getrockneten Bleisaccharats als C_{12} H_{18} O_9 angegeben. Er hat ferner gefunden, dafs der Zucker, für sich bis zu 180° erhitzt, gleichfalls besteht aus C_{12} H_{18} O_9 und in Caramel verwandelt ist. Es ist sehr natürlich anzunehmen, dafs der Zucker, frei oder in Verbindung, die nämliche Veränderung erfahre, besonders wenn die Analyse die nämliche Zusammensetzung anzeigt.

Ich habe nun die Versuche des Herrn Peligot wiederholt und gefunden, dafs das Bleisaccharat schon zwischen 160 und 165° Wasser abzugeben anfängt, dafs man nicht einmal nöthig hat bis 170° zu erhitzen, um es vollständig zu entfernen. Der Gewichtsverlust stimmt mit dem von Herrn Peligot gefundenen überein. Das bei höchstens 169° getrocknete Saccharat wurde einmal durch einen Strom von Kohlensäure, ein andermal durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In beiden Fällen wurde eine ungefärbte Auflösung erhalten, welche sich beim Abdampfen bei 80° nach und nach gelb färbte und einen Syrup zurückliefs, der selbst nach langer Zeit und unter den günstigsten Umständen keine Spur von Krystallisation zeigte. Dieser Syrup in Alkohol von 0,833 gelöst und durch Aether gefällt, setzt eine ungefärbte, klare Flüssigkeit ab, die zu dick ist um zu fliefsen.

Diefs beweist also, dafs sich der Zucker in Caramel umändert, er mag mit Bleioxyd verbunden seyn oder nicht. Die Zusammensetzung des Rohrzuckers ist demnach C_6 $H_{10} + O_5$ und die des Caramels C_4 H_6 O_3, während die Bleiverbindung wahrscheinlich 2 PbO + 3 C_4 H_6 O_3 ist.

Digitized by Google

Das von Herrn Peligot entdeckte und analysirte Barytsaccharat verliert bei 200° kein Wasser. Wie soll man aber verstehen, dafs zwei Atome Wasser bei dieser Temperatur in dem Salze zurückbleiben? Wenn man die von Herrn Peligot aufgestellte Formel verändert in $BaO, C_6 H_{10} O + H_2O, C_6 H_{10} O_5$, d. h. wenn man die Verbindung als eine doppelte aus Zuckerbaryt mit wasserhaltigem Zucker betrachtet analog dem Weinstein, so ist kein Grund vorhanden, warum das Atom Wasser den Zucker verlassen sollte, ehe dieser selbst zersetzt wird.

Alles dieses zeigt auf eine unbestreitbare Weise, dafs das Wasser, welches in dieser Art von Reactionen aus Verbindungen ausgetrieben wird, nicht darin präexistirt, sondern im Gegentheil erst durch einen Act der Umwandlung erzeugt wird, welchen man bis jetzt verkannt hat, weil man versäumte die durch den Einfluss einer erhöhten Temperatur erzeugten Substanzen zu untersuchen.

(Compt. rendus de séances de l'Academie 1839. No. 10. p. 352.)

Erwiederung auf Berzelius's Bemerkungen über Citronsäure etc.;

von *Dumas*, *Peligot* und *Payen*.

Herr Dumas hat der Pariser Academie einige Resultate, bezüglich auf die Mittheilungen von Berzelius vorgelegt, worüber dieselbe folgendes berichtet:

„Der berühmte schwedische Chemiker glaubt, dafs die Citronsäure die Formel beibehalten müsse, welche er ihr früher gegeben hat. Wenn das erhitzte citronsaure Natron, das citronsaure Silberoxyd eine Zusammensetzung haben, welche sich mit derselben nicht in Uebereinstimmung bringen

Digitized by Google

läfst, so erklärt Herr Berzelius es durch die Bildung einer neuen Säure auf Kosten der Elemente der Citronsäure."

Herr Dumas hat gedacht, dafs unter vielen Mitteln, die im Stande seyen, jede Schwierigkeit in dieser Beziehung zu heben, die Analyse des Citronäthers eines der geeignetsten sey. Er hat in drei Analysen desselben gefunden C 52,3 und H 7,2, was auf die entscheidendste Weise darthut, dafs die Formel dieses Aethers ausgedrückt werden mufs durch $C_{12} H_{10} O_{11} + 3 C_4 H_{10} O$. Es ist nicht wohl anzunehmen, dafs die in demselben enthaltene Säure keine Citronsäure mehr sey, denn der Aether besitzt keine von den verändernden Eigenschaften, welche das Silberoxyd oder Natron darbieten können.

Hinsichtlich der Weinsäure, welche in dem wasserfreien Brechweinstein 4 At. Wasser verliert und in diesem Falle keine Weinsäure mehr wäre, oder wenigstens keine Weinsäure genau mehr erzeugen könnte, hat sich Herr Dumas mit Herrn Piria überzeugt, dafs der Bleioxyd-Brechweinstein $= C_8 H_8 O_{10}$, PbO, $Sb_2 O_3$, welcher getrocknet $= C_8 H_4 O_8$, PbO, $Sb_2 O_3$ ist, wenn man ihn unter wasserfreiem Alkohol durch Schwefelwasserstoff behandelt, gewöhnliche krystallisirte Weinsäure liefert. Herr Dumas hat sich vorgenommen, diesen Gegenstand nächstens in einigen Abhandlungen näher zu erörtern.

Hr. Peligot hat, um sich gegen Berzelius Behauptungen zu rechtfertigen, der Academie eine Schrift überreicht, worin er sagt: Herr Berzelius, indem er die Richtigkeit meiner Analysen des Bleisaccharats, welche er wiederholt hat, zugibt, zieht die Folgerungen in Zweifel, welche ich daraus für die Zusammensetzung des wasserfreien oder mit Basen verbundenen Zuckers abgeleitet habe. Er sagt, dafs er durch Zersetzung des bei höchstens 169° getrockneten Bleisaccharats mittelst einer Säure eine ungefärbte Auflösung erhalten habe,

Digitized by Google

welche einen, selbst nach langer Zeit keine Spur von Krystallisation zeigenden Syrup lieferte und schliefst aus diesem Versuche, dafs das von mir analysirte Bleisaccharat bei einer zu hohen Temperatur getrocknet, keinen Zucker mehr enthielt; dieser war, nach ihm, in Caramel übergegangen.

Da die Analyse dieses Salzes der Ausgangspunkt für meine theoretischen Schlüsse über die Zusammensetzung der Zukkerarten war, so ist begreiflich, dafs ich mich bemühte, von meiner Seite die von Herrn Berzelius angegebenen Resultate und somit die Fehler, welche ich in dem Studium der Eigenschaften dieses Salzes begangen hätte, zu constatiren. Ich glaubte, dafs ein negatives Resultat, wie das Nichtkrystallisiren eines Syrups, selbst wenn es von Herrn Berzelius kommt, nicht hinreicht, um das Vorhandenseyn von Caramel, welcher von tief schwarzer Farbe ist, in einem weifsen mit Zucker bereiteten Salze anzunehmen, welches immer, wie die am besten bestimmten und nicht im Geringsten veränderten Salze, dieselben Verhältnisse zwischen seinen verschiedenen Elementen zeigte.

Ich wollte zuerst genau erfahren, bei welcher Temperatur das Bleisaccharat getrocknet werden müsse, damit es die von Berzelius früher gefundene Zusammensetzung habe. Eine gewisse Menge dieser Verbindung, auf das sorgfältigste nach der bekannten Methode bereitet und von krystallinischer Textur, wurde bei 106° in einem Salzwasserbade getrocknet. Als es nach Verlauf einiger Stunden kein Wasser mehr verlor, wurde es einer Analyse unterworfen, welche lieferte:

Bleioxyd	59,1
Kohlenstoff	19,0
Wasserstoff	2,6
Sauerstoff	19,3
	100,0.

Digitized by Google

Da diese Zahlen so gut als möglich mit der neuen Formel übereinstimmen, welche ich vorgeschlagen habe, und die Herr Berzelius verwirft, so suchte ich, ob das analysirte Salz noch krystallisirbaren Zucker enthielt. In Alkohol zertheilt und durch Salzsäure zersetzt, erhielt ich eine ungefärbte Auflösung, welche durch Verdunstung im luftleeren Raume nach einigen Tagen vollkommen krystallisirten Candiszucker lieferte. Nun glaubte ich, bei blos 100° operirend, wie Herr Berzelius gethan hat, zu den Zahlen zu gelangen, welche er angenommen hat und noch annimmt; ich trocknete also in einem Wasserbade und einem Strom trockner kohlensäurefreier Luft, Bleisaccharat von einer andern Bereitung. Als es nichts mehr an Gewicht verlor, wurde es analysirt und gab:

Bleioxyd	59,0	
Kohlenstoff	19,0 —	19,1
Wasserstoff	2,7 —	2,6

d. h. immer dieselben Zahlen.

Bei 100° also, oder vielmehr noch unter 100°, denn die kalte Luft, welche fortwährend über das Salz streicht, mufs die Temperatur um einige Grade erniedrigen, verliert das Bleisaccharat seinen ganzen Wassergehalt und die nämliche Menge als bei 106°, 130° und 170°; denn ich habe bewiesen, dafs der Wasserverlust nicht beträchtlicher wird, wenn man dieses Salz diesen verschiedenen Temperaturen aussetzt. Nichts war übrigens leichter, als aus dem bei 100° getrockneten Salze krystallisirten Zucker auszuziehen.

Ich habe mir also bei meiner ersten Arbeit eine unnöthige Mühe gemacht, indem ich das zur Analyse bestimmte Bleisaccharat bei 170° trocknete. Indessen, da ich immer weifse Salze analysirte und überzeugt bin, dafs die geringste Zersezzung durch Hitze bei Körpern, wie der Zucker, sich durch eine stärkere oder schwächere Färbung zu erkennen gibt, so

Digitized by Google

konnten mich die Vorwürfe nicht treffen, welche Herr Berzelius mir macht, wenn ich von neuem eine gewisse Quantität des Salzes bei 170° trocknete, um darin den Zucker nachzuweisen. Das Salz, zu lange dem Trocknen unterworfen, war ein wenig gelblich gefärbt; zu jeder andern Zeit würde ich es defswegen nicht zur Analyse verwendet haben. Demungeachtet erhielt ich aus der Analyse desselben folgende Zahlen:

Bleioxyd	59,3
Kohlenstoff	19,0
Wasserstoff	2,5
Sauerstoff	19,2
	100,0.

Kann man aber aus dem so getrockneten Salze Zucker erhalten? Hr. Berzelius stellt diefs so bestimmt in Abrede, dafs ich kaum hoffte, es werde mir gelingen. Demungeachtet habe ich es durch eine Auflösung von Salzsäure in Alkohol zersetzt und die erhaltene Lösung, im luftleeren Raume verdunstet, hat schon am andern Morgen eine reichliche Krystallisation von Zucker geliefert, welchen ich der Akademie vorlege.

Die Frage scheint mir demnach, was die Zusammensezzung des wasserfreien Zuckers in dem Bleisaccharat betrifft, entschieden, da dieses Salz, wie die meisten Verbindungen des Bleioxyds, bei 100° seinen ganzen Wassergehalt verliert, während es eine hinreichende Stabilität besitzt, um, ohne merkliche Veränderung, eine höhere Temperatur zu ertragen."

Auch Herr Payen hat der Akademie eine Schrift überreicht, worin er gegen das von Berzelius über das Stärkmehl Gesagte, folgendes erwiedert:

Herr Berzelius bediente sich mit Erfolg meines Verfahrens zur Darstellung des zweibasischen Bleiamylats; die Untersuchung dieser Verbindung schien ihm aber darzuthun,

Digitized by Google

dafs das darin enthaltene Stärkmehl mehr Wasser abgeben kann, als im freien Zustande, und dafs, wenn sie bis zu 179° erhitzt wird, letzteres in Dextrin übergehe.

Ich habe sogleich diese Frage wieder aufgenommen und mich mit den Versuchen beschäftigt, welche sie entscheiden konnten.

Das Stärkmehl ist in der Verbindung, welches es mit dem Bleioxyd bildet, vorübergehend seiner auffallendsten chemischen und physischen Eigenschaften beraubt. Es hat sich in Wasser so zusammengezogen, das es vorher aufgequollen oder gelöst hielt, dafs es nun, selbst unter Mitwirkung der Hitze, nicht mehr aufquillt, noch sich löst.

Die Diastase ist ohne Wirkung darauf und selbst das Jod, in grofsem Ueberschufs angewendet, ertheilt ihm nicht mehr die schöne blaue Farbe, wie vorher.

Aber die Eigenschaften des Stärkmehls sind nur versteckt in Folge der innigen Verbindung, die es mit dem Bleioxyd eingegangen hat; denn wenn man es mittelst einer Säure aus derselben frei macht, so erhält es augenblicklich alle seine characteristischen Eigenschaften wieder.

Wenn es also, wie Herr Berzelius glaubt, eine Zersezzung erleiden müfste, um die Zusammensetzung zu erhalten, welche ich im Amylat dafür gefunden habe, so würden seine ursprünglichen Eigenschaften verschwunden seyn, wenn man es aus der Verbindung frei macht. Das ist es auch, was Hr. Berzelius annimmt, allein mit der gehörigen Vorsicht, ist es mir gelungen das Gegentheil zu beweisen, und die organische Substanz rein abzuscheiden mit ihren vorherigen Eigenschaften, namentlich der mit dem Jod eine blaue Verbindung einzugehen, die zwischen 65° und 100° sich entfärbt und beim Erkalten ihre Farbe wieder annimmt.

Herr Berzelius hat eine Umwandlung des in der bis

Digitized by Google

zu 179° erhitzten Bleiverbindung erhaltenen Stärkmehls in Dextrin beobachtet. Dieses zeichnet sich aber dadurch aus, dafs es, mit Jod in Berührung gebracht, ungefärbt und durchsichtig bleibt; ich habe mich überzeugt, dafs das Bleiamylat bis zu 170° und 180° erhitzt werden kann, ohne dafs die organische Materie darin diese Eigenschaften des Dextrins erlangt hätte. Ja selbst, wenn man die Temperatur auf dem Punkte erhalten hat, dafs die Substanz sich zu bräunen anfängt, nimmt die organische Materie, in Freiheit gesetzt, mit Jod eine dunkel violette Farbe an.

Eine gründliche Untersuchung dieses interessanten Gegenstandes hat mich in den Stand gesetzt, die Ursachen der scheinbaren Anomalien und der Veränderungen, welche Hr. Berzelius gefunden hat, zu erkennen und endlich eine Erklärung der Erscheinungen zu finden, welche sich bei einem gewissen Punkte der unvollständigen Austrocknung des Stärkmehls darstellen.

Man wird darüber urtheilen können bei Durchlesung der hauptsächlichsten Schlüsse, welche ich aus meinen Versuchen gezogen habe und des Details der Analysen, die ich zu ihrer Stütze anführe.

Schlufsfolgerungen. Das reine Stärkmehl, so stark als möglich ausgetrocknet, enthält 0,448 Kohlenstoff, es ist ein wahres Wasseramylat $= C_{12} H_{18} O_9, H_2 O$.

Die Analyse des weifsen wasserhaltigen Bleiamylats, welches noch das Aequivalent des Wasseratoms aus dem dreibasischen Bleioxydhydrat zurückhält, gibt 0,459 Kohlenstoff, nämlich $\frac{1}{100}$ mehr, als das freie, möglichst getrocknete, Stärkmehl enthält.

Im trocknen luftleeren Raume fängt das Bleiamylat bei 125° an, dieses letzte Aequivalent Wasser zu verlieren; seine organische Materie bleibt ungefärbt und wird nicht in Dex-

Digitized by Google

trin umgewandelt; sein von Hydratwasser befreites Bleioxyd färbt nach und nach die Masse gelb von der Farbe des Massicots. Dabei besteht die Verbindung fort, denn Jod zeigt darin nicht eher freies Stärkmehl an, als nach der Zersetzung durch eine Säure. Die organische Materie bleibt unverändert, denn man kann sie ohne Färbung auflösen und diese Lösung durch Zusatz von Jod blau färben. Eine bemerkbare Veränderung der Substanz findet nur statt, wenn man die noch wasserhaltige Substanz zu schnell erhitzt.

Die rationellen Formeln sind für das wasserfreie Stärkmehl $C_{12} H_{18} O_9$; für das Wasseramylat H_2O, $C_{12} H_{18} O_9$; für die zweibasische Bleiverbindung, $2\,PbO$, $C_{12} H_{18} O_9$. Man erhält dieselben analytischen Resultate, ob man mit Kartoffel- oder Getreidestärkmehl arbeitet.

Aehnlich sind auch die correspondirenden Formeln des Dextrins und seiner Verbindungen.

Das freie und bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknete Stärkmehl ist $= H_2O$, $C_{12} H_{18} O_9 + 2\,H_2O$. Dieselbe organische Substanz, mit Bleioxyd verbunden, hält bei gewöhnlicher Temperatur eine gleiche Menge Wasser zurück; aber in diesem Falle macht die Gegenwart des Bleioxyds das dritte Atom frei, welches mit den beiden andern bei 100°—130° weggeht, während das nicht mit Bleioxyd verbundene Stärkmehl, unter denselben Umständen nur seine zwei Atome Hydratwasser verliert, indem das dritte zur Verbindung gehört.*)

Diese Thatsachen geben neue Mittel an die Hand, die Elementaranalysen der Amylate zu controliren. Ich gebe hier das Mittel dieser Analysen, bezüglich auf die beiden angeführten Zustände:

*) Das Bleioxydhydrat fängt bei 130° an, sein Atom Wasser zu verlieren.

Digitized by Google

Mittel aus 5 Analysen des wasserfreien Bleiamylats.

Zusammensetzung der organ. Materie in 100 Th.:		Formel		berechnet
Kohlenstoff	47,310	— 12 At.	—	47,5
Wasserstoff	5,770	— 18 „	—	5,7
Sauerstoff	46,920	— 9 „	—	46,8.

Mittel aus 3 Analysen des das Wasser des Oxyds noch enthaltenden Bleiamylats:

		berechnet
Kohlenstoff	45,52	— 45,90
Wasserstoff	6,04	— 5,97
Sauerstoff	48,44	— 48,13.

Bereitung, Eigenschaften und Analyse des wasserhaltenden und wasserfreien Bleiamylats. Bei meinen frühern Versuchen hatte ich mich daran gehalten zu zeigen, wie man das zweibasische Bleiamylat erhalten kann. *) Da dieser Punkt nun durch Herrn Berzelius bestätigt und angenommen ist, so glaubte ich die Proportionen, in welchen die organische Substanz sich mit dem Bleioxyd verbindet verändern und mehrere Verbindungen analysiren zu müssen, die einem Atom neutralen Amylats mit einem Atom zweibasischen entsprächen. Zu diesen Bereitungen habe ich mich theils des heifs gewässerten aber nicht filtrirten Kartoffelstärkmehls, theils des ebenso behandelten Getreidestärkmehls bedient, um alle Schwierigkeiten des vollständigen Austrocknens und Pulverns zu vereinigen. Ich habe überdiefs gedacht, dafs, wenn ich vergleichungsweise eine Verbindung behandelte, deren Zusammensetzung sich sehr der dreibasischen näherte, und sie schnell bei 100° bis 145° trocknete, ich die Hauptunterschiede hervorheben würde, wenn diese Verbindungen wirklich variiren.

Die folgenden Resultate dieser Analysen zeigen, dafs keine einzige die Zusammensetzung des freien Stärkmehls angibt und doch ist keine weggelassen, die ich gemacht habe, seit der Brief des Herrn Berzelius bekannt gemacht wurde.

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVIII. S. 271.

Digitized by Google

Alle diese Resultate stimmen entweder mit der Verbindung, welche das Hydratwasser des Bleioxyds noch enthält oder mit der im wasserfreien Amylat vorhandenen Substanz.

I. Von der mit nicht filtrirtem Stärkmehl bereiteten Verbindung, die langsam von 100° bis 135° und einen Augenblick auf 180° erhitzt wurde und ein unfühlbares gelbes Pulver darstellte, lieferten 1,139 Substanz 0,882 Kohlensäure und 0,265 Wasser.

II. 0,830 der bei 150° getrockneten mit nicht filtrirtem Stärkmehl bereiteten Verbindung, lieferten 0,625 Kohlensäure und 0,189 Wasser.

III. 0,978 des mit nicht filtrirtem Getreidestärkmehl bereiteten, bei 130° getrockneten Amylats gaben 0,685 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

IV. 1,136 mit nicht filtrirtem Stärkmehl bereitet und bei 140° getrocknet gaben 0,823 Kohlensäure und 0,263 Wasser.

V. 1,117 mit filtrirtem Stärkmehl bereitet und bei 140° getrocknet, gaben 0,663 Kohlensäure und 0,208 Wasser.

Diefs ergibt folgende procentische Zusammensetzung der in der Verbindung enthaltenen organischen Substanz:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	47,83 —	47,66 —	47,96 —	46,32 —	46,80
Wasserstoff	5,78 —	5,78 —	5,77 —	5,95 —	5,90
Sauerstoff	46,39 —	46,56 —	46,27 —	47,30 —	47,30.

Diese Beweise könnten hinreichend scheinen, ich suchte indessen noch andere aufzufinden. Ich glaubte, dafs, wenn der Unterschied von einem Atom Wasser zwischen der freien und der in Verbindung befindlichen organischen Substanz constant sey, er sich noch bei andern Gelegenheiten zeigen müsse. Ich führe hier einen Fall an, der mir einen neuen, ebenso bestimmten Beweis zu liefern scheint, als die organische Analyse selbst, der sogar fähig ist, leichte scheinbare

Digitized by Google

Fehler hinsichtlich dieser vorhersehen zu lassen oder zu erklären.

Wasserhaltendes Bleiamylat und neue Art der Bestimmung des wasserfreien. Die merkwürdige Erhaltung der Eigenschaften der in Verbindung mit dem metallischen Oxyd begriffenen organischen Substanz liefs mich glauben, dafs diese in der Kälte ihr Hydratwasser zurückbehalte und das zur Zusammensetzung gehörige Atom nur durch den vereinigten Einflufs der Base und der erhöhten Temperatur verliere.

Ich unterwarf diese Voraussetzung mit um so mehr Sorgfalt dem Versuche, als sie mich ein Mittel voraussehen liefs, die bestrittene Formel zu bestätigen; denn unter denselben Umständen, wo das freie Stärkmehl zwei Atome Wasser verliert, mufs das gebundene 3 Atome verlieren.

0,782 des Bleiamylats wurden, nach dem Austrocknen im luftleeren Raume bei 10° bis 12° während 12 Stunden, auf 130° erhitzt erhitzt und eine halbe Stunde lang im luftleeren Raume zwischen 128° — 130° erhalten. Es war noch vollkommen weifs und hatte 0,060 verloren. Zwei weitere Austrocknungen unter denselben Umständen entfernten nur noch 0,002; die Menge des auf diese Weise ausgetriebenen Wassers überstieg schon bei der ersten Austrocknung in der Wärme die 3 mit dem wasserfreien Stärkmehl im Bleiamylat verbundenen Atome Wasser.

Dasselbe Resultat wurde in drei andern Versuchen erhalten und ich sah bald ein, dafs es sich genau erklären liefs, wenn man bei der Berechnung Rücksicht nahm auf das dem 3basischen Bleioxydhydrat, dessen Existenz, sowie seine Formel ich kennen gelehrt habe, zugehörige Wasser. Man findet auf diese Weise folgende Formel für das wasserhaltende Bleiamylat:

Digitized by Google

2 Bleioxyd		=	2,789
C_{12} H_{18} O_9		=	1,930
H_2O, Zur Zusammensetzung des freien Stärkmehl gehörig	= 112,2	}	0,412
2 H_2O, Hydratwasser desselben	= 224,4		
2 H_2O, Wasser des Bleioxydhydrats	= 74,4		
3			5,131.

Dieſs ist gleich 8 pCt. Der angeführte Versuch giebt 7,93 pCt. Wenn man den Verlust von 2 At. Wasser annähme, würde derselbe nur 5,83 betragen dürfen, das aus dem Bleioxydhydrat weggegangene Wasser mit inbegriffen. Die organische Materie des Bleiamylats verliert also ihre drei Atome Wasser ohne daſs sie aufhört, vollkommen weiſs und rein zu seyn; sie wird nur gelblich, wenn das Bleioxyd in den wasserfreien Zustand übergeht.

Man hat aus den vorhergehenden Details der Austrocknungsversuche gesehen, daſs die Zusammensetzung des Bleiamylats entsprechend der wasserfreien organischen Substanz mit Bleioxydhydrat einige Stabilität besitzt, daſs wenigstens die aequivalenten Zahlen übereinstimmen, wenn die Austrocknung bei einem gewissen Punkte unterbrochen worden ist.

Wenn dieſs eintrifft, kann es eine irrige Meinung über das Verhältniſs des Kohlenstoff veranlassen; man findet in der That alsdann 45,9 pCt. Kohlenstoff in der Verbindung.

Drei Analysen wurden mit Amylaten angestellt, welche nach dem Punkt ihrer Austrocknung der obigen Verbindung entsprachen.

I. 0,708 Substanz bei 100°—130° getrocknet, lieferten 0,521 Kohlensäure und 0,170 Wasser.

II. 1,160 Substanz bei 100°—130° getrocknet, lieferten 0,876 Kohlensäure und 0,291 Wasser.

III. 1,086 Substanz bei 130° getrocknet, lieferten 0,768 Kohlensäure und 0,256 Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen der organischen Materie waren demnach enthalten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	45,86	45,40	45,29
Wasserstoff	6,00	6,05	6,06
Sauerstoff	48,14	48,55	48,65.

Alle Amylate, bis 100° — 130° ohne merkliche Farbenveränderung erhitzt, bieten diese Zusammensetzung dar; denn es gelingt erst von 130° — 150° alles der Constitution des Bleioxydhydrats angehörige Wasser vollständig zu entfernen. Bei diesem Punkte ist übrigens das Stärkmehl nicht zersetzt, es hat nur eine Zertheilung erlitten, kaum der gleich, welche man ihm mechanisch geben kann. Denn, mit Essigsäure behandelt, liefert es eine ungefärbte Auflösung, welche von Jod schön blau gefärbt wird.

Die aufserordentliche Empfindlichkeit mehrerer Reagentien, um die geringste Veränderung der stärkmehlartigen Substanz anzuzeigen, schien mir eines von den Mitteln zu seyn, um eine wichtige Frage über die Gesetze der organischen Verbindungen zu entscheiden. Zwei leichte Proben mit dem zweibasischen Amylat, sowohl mit dem wasserhaltenden, als mit dem kalt und dem bei 130° getrockneten angestellt, führen direkt zu diesem doppelten Resultat:

Man rührt das Amylat von diesen drei Zuständen mit ungefährt dem 100fachen Wasser an; jede dieser emulsionartigen Flüssigkeiten bringt man in zwei Probirgläser und fügt in eines derselben einen leichten Ueberschufs von Essigsäure zu. Augenblicklich wird die Flüssigkeit durchsichtig durch die Auflösung des Oxyds, welches die organische Substanz frei läfst, welche sich auflöst oder zertheilt und zwar ohne Veränderung, denn ein Zusatz von Jod färbt sie schön blau. Die Gegenwart des gebildeten essigsauren Bleis bedingt die Zusammenziehung des Jodstärkmehls, welches

Digitized by Google

niederfällt.*) In jedes der andern Gläser gibt man ein gleiches Volumen wässriger Jodlösung. Ein Theil des Jods verbindet sich mit dem Amylat färbt es gelbbraun und fällt damit nieder. Sein Ueberschufs zeigt, dafs sowohl in dem niedergefallenen Amylat als in der überstehenden Flüssigkeit, nicht eine Spur von freiem Stärkmehl enthalten ist. Man gieſst nun ein wenig Essigsäure zu, wodurch sogleich die organische Substanz frei gemacht wird, aufschwillt und sich durch das Jod blau färbt.

Diese zwei Reihen von Versuchen haben, mit Getreide- und Kartoffelstärkmehl angestellt, ähnliche Resultate gegeben. Das Volumen oder die Löslichkeit und die Nuance der durch Jod gefärbten Flocken gestatteten die physischen Unterschiede der Stärkmehlarten von verschiedenem Ursprung sowohl, als den Grad der Veränderung, welchen sie vor der Verbindung erlitten hatten, zu erkennen.

Man sieht also, dafs die blaue Färbung und die Contraction, welche von der eigenthümlichen Gruppirung der Stärkmehlpartikeln herrühren, nach der Verbindung noch fortbestehen. Sie bilden ein so feines characteristisches Merkmal, dafs es durch ihr Fortbestehen evident wird, dafs das aus der Substanz entfernte Wasser nicht die geringste chemische Veränderung hat hervorbringen können.

Die Zusammensetzung des reinen wasserfreien Bleiamylats ist also nach allem diesem wohl $2\,PbO + C_{12}\,H_{18}\,O_9$.

Ursache der scheinbaren Anomalien zwischen meinen Resultaten und denen des Hrn. Berzelius. Ich habe auch noch die Ursache der von Herrn Berzelius bemerkten Ver-

*) Die Erniedrigung der Temperatur oder ein Zusatz von Kochsalz beschleunigen diese Fällung, welche übrigens nicht statthaben würde, wenn die Austrocknung bis zu 170° getrieben, fortgesetzt worden wäre, bis sich das Amylat gelbbraun färbte.

Digitized by Google

änderung des bei 170° getrockneten Amylats zu finden mich bemüht.

Dafs durch diese Veränderung die organische Materie nicht in Dextrin umgewandelt wird, habe ich hinlänglich bewiesen; wohl aber kann dieselbe so weit gehen, dafs die organische Substanz mit Essigsäure eine ambrafarbene Auflösung gibt und durch Jod violett gefärbt wird.

Aber da ich erkannt hatte, dafs diese Veränderung um so auffallender war, als man die Temperatur rascher erhöht hatte, so glaubte ich zu demselben Punkt der Austrocknung gelangen zu können, indem ich mehr stufenweise erhitzte.

Es ist mir auch so vollkommen gelungen, dafs die organische Materie sich nicht bräunte, sondern blos die gelbe Farbe des Massicots annahm, welche der entwässerten Verbindung eigenthümlich ist, ähnlich der Farbe, welche das mit ähnlicher Vorsicht getrocknete Bleioxydhydrat hat. Die Färbung nimmt bei 125° ihren Anfang und die Austrocknung ist vollständig bei 145°.

In der Absicht zu erfahren, ob zwischen den äufsersten Austrocknungspunkten dieser Substanz und des Bleioxydhydrats bemerkbare Unterschiede stattfänden, habe ich dieses isolirt nach und nach erhitzt, indem ich den Zeitpunkt beobachtete, wo die ersten Portionen Wasser weggingen. Diefs fand gegen 130° statt, allein erst bei 145° war die Entwässerung vollständig und entsprechend einem Atom.

(Comptes rendus des séances de l'Academie 1839. No. 14. S. 528. sqq.)

Digitized by Google

Untersuchungen über die milchsauren Salze und das Vorkommen des Harnstoffs in dem Harn des Menschen und einiger Thiere;

von *Cap* und *Henry*.

Im verflossenen Jahre hatten wir Gelegenheit, die Analyse eines abnormen, viskösen Harns zu machen, in welchem wir, unter Anderem, ein viel geringeres Verhältnifs Milchsäure und Harnstoff fanden, wie in dem gewöhnlichen Harn. Die auffallenden Eigenschaften des Harnstoffs und besonders die der Milchsäure, liefsen uns in diesem Falle vermuthen, dafs der krankhafte Zustand des Harns und des ihn absondernden organischen Apparates von der Abwesenheit beider Materien abhängen könnte; wir hatten die Idee, sie künstlich zu verbinden, in der Absicht ein neues therapeutisches Mittel zu erlangen, dessen Anwendung in analogen Affectionen versucht werden könnte. Diefs sind die Motive und der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen über diesen Gegenstand.

Die lange in Zweifel gezogene Existenz der Milchsäure wurde durch die Arbeiten von Pelouze und J. Gay-Lussac bestimmt festgestellt; es wurde die Gegenwart dieser Säure in den meisten Secretionen und thierischen Flüssigkeiten nachgewiesen. Sie ist in dem Blut, der Milch, der Galle, dem Speichel, dem Eiweifs, dem Speisesaft und in dem Harne des gesunden Menschen vorhanden.

Man kann darnach die wichtige Rolle, welche diese Säure in der thierischen Oekonomie spielt, nicht verkennen, namentlich wenn man ins Auge fafst, dafs sie unter dem Einflufs gewisser krankhaften Ursachen verschwindet; dafs alsbald die Secretionen sich verändern, verdicken oder gerinnen und dafs von da an Blasensteine und Concretionen verschie-

Digitized by Google

demartiger Natur, meistens aus phosphorsauren Erd- und Alkalisalzen bestehend, erscheinen. Diese phosphorsauren Salze sind in Milchsäure sehr auflöslich; ein Umstand, der die Bildung phosphorsäurehaltiger Blasensteine ganz natürlich erklärt und die Nothwendigkeit von dem Vorhandenseyn der Milchsäure in den Flüssigkeiten des Organismus darthut.

Von dem Gedanken beherrscht, die Harnorgane mit den beiden, in gewissen Affectionen ihnen mangelnden Principien wieder zu versehen, versuchten wir Milchsäure und Harnstoff künstlich zu verbinden. Wir gelangten durch doppelte Zersetzung vollkommen zu diesem Resultate und wir erhielten *milchsauren Harnstoff* in schönen prismatischen Nadeln von aufserordentlicher Reinheit und Weifse krystallisirt. Ob indefs diese Verbindung in der thierischen Oeconomie ihr natürliches Analogon habe, dieſs war die durch neue Untersuchungen zu lösende Frage.

Wenn man den in dem Harn enthaltenen Harnstoff erhalten will, so concentrirt man ihn zuerst bis auf $\frac{7}{8}$, wo sich alsdann eine ziemlich grofse Quantität von Salzen, hauptsächlich aus Chlormetallen, schwefelsauren Alkalien und phosphorsaurem Kalk und Bittererde-Ammoniak bestehend, absetzt. Durch Abfiltriren dieser Salzmasse erhält man eine braune sehr saure Flüssigkeit, in welcher Alkohol von 40° die Bildung kleiner, krystallinischer, saurer und hygroscopischer Körner bedingt, welche nach dem Reinigen durch Kohle, prismatische, zerfliefsliche Krystalle vorstellen, die einen frischen Geschmack haben und Lakmus röthen. Behandelt man diese Krystalle mit Zinkoxydhydrat und Alkohol von 36°, so erhält man einerseits ein in der alkoholischen Flüssigkeit unlösliches aber in Wasser lösliches, Zinksalz und anderseits beim Verdampfen des Alkohols sehr reinen, nicht hygroscopischen, Harnstoff mit allen seinen ihn characterisirenden Eigenschaften. Es ist demnach gewifs, dafs die durch bloſse Concentration des von

Digitized by Google

Salzen gröfstentheils befreiten Harns erhaltenen krystallinischen Körner, vorzugsweise aus *milchsaurem Harnstoff* bestehen.

Verdampft man, durch Baryt vollkommen neutralisirten, Harn, so erhält man, nach der Filtration eine Flüssigkeit, die bei Behandlung mit ätherhaltigem Alkohol und Verdampfen an der Luft oder im leeren Raume, milchsauren Harnstoff krystallisiren läfst. Dieses Salz ist, in dem normalen Harne, von etwas freier Milch- und Phosphor-Säure begleitet, deren Gegenwart man leicht mit Hülfe des folgenden Verfahrens erkennt. Man behandelt das braune, von der Concentration des Harns herrührende Product, mit Aether, wodurch man eine sehr saure Flüssigkeit isolirt, welche durch Verdampfen und Schütteln mit Zinkoxyd und Baryt, milchsaures Zinkoxyd und phosphorsauren Baryt liefert. Das durch den Aether gefällte krümelige Product besteht vorzugsweise aus milchsaurem Harnstoff.

Wir untersuchten nun, einmal überzeugt, dafs der Harnstoff in dem menschlichen Harne nicht frei vorhanden, sondern allein an Milchsäure gebunden ist, ob derselbe in dem Harne einiger anderer Thiere auf dieselbe Weise vorkomme.

Es wurde eine gewisse Quantität filtrirter Harn von Kühen, der nicht mehr frisch und ziemlich alkalisch war, auf $\frac{5}{6}$ in einem Kolben verdampft. Der braune dicke Rückstand setzte beim Behandeln mit kaltem Alkohol von 35° viel einer gelblich grauen, Hippursäure und kohlensaure Alkalien enthaltenden Masse ab, die durch Filtration geschieden wurde. Die alkoholische Flüssigkeit lieferte bei gelindem Verdampfen ein braunes, bald eine mufsige Masse bildendes Product, welches nach dem Auspressen, Reinigen durch Kohle und kochenden Alkohol, kleine Nadeln krystallisiren liefs, von neutralem Verhalten und frischem etwas bitter und schwach moschusartigem Geschmack.

Digitized by Google

Diese krystallinische Masse wurde behandelt: 1) Mit Salpetersäure, wobei ein schwaches Aufbrausen statt hatte. Man erhielt einerseits perlmutterglänzende Blättchen von saurem salpetersaurem Harnstoff und anderseits nadelförmige Krystalle von Hippursäure.

2) Mit heifser Salzsäure. Es entwickelte sich ein moschusartiger Geruch, dann bildete sich ein braunröthlicher Absatz von harzartigem Ansehen, der, mit kochendem Wasser gereinigt, beim Verdampfen schöne prismatische Krystalle von Hippursäure lieferte.

3) Mit Baryt in geringem Ueberschufs. Durch Aufnahme in kaltem Alkohol von 40°, Filtriren und Verdampfen der Flüssigkeit erhielt man gelbliche Krystalle, welche mit Salpetersäure salpetersauren Harnstoff lieferten. Der in Alkohol unlösliche Absatz lieferte durch Behandeln mit Salzsäure, kochendem Wasser und Filtriren Krystalle von Hippursäure. Der künstlich dargestellte hippursaure Harnstoff verhielt sich genau so und besafs die nämlichen Eigenschaften.

Aehnliche Versuche mit Pferdeharn gaben dieselben Resultate; nur besafs das flüchtige Princip den eigenthümlichen Pferdegeruch und nicht den der Kühe. Diesen Geruch, der der reinen Hippursäure nicht zukommt, scheint von einem flüchtigen harzartigen Princip herzurühren.

Es wurden nun Schlangenexcremente mit reinem Baryt und etwas destillirtem Wasser zerrieben und nach mäfsigem Trocknen mit Alkohol von 40° behandelt. Das verdampfte Filtrat gab als Rückstand eine Materie, die durch Salpetersäure in salpetersauren Harnstoff umgewandelt wurde. Letzterer wurde mit kohlensaurem Kali und absolutem Alkohol davon abgeschieden. Die Gegenwart des Harnstoffs in den Excrementen der Reptilien ist bis jetzt noch nicht nachgewiesen gewesen.

Digitized by Google

Es wurde endlich Koth von Tauben und Canarienvögeln mit Wasser und Barythydrat erwärmt, die eingetrocknete Masse mit Alkohol von 40° bekandelt, aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Kohlensäure der überschüssige Baryt entfernt und destillirt. Der gelblichweifse Rückstand lieferte, mit Salpetersäure behandelt, salpetersauren Harnstoff. Der abfiltrirte Baryt enthielt, wie in dem vorhergehenden Falle viel Harnsäure, ohne Zweifel mit dem Harnstoff verbunden.

Es geht hieraus vorerst hervor, dafs der Harnstoff im Allgemeinen in dem Harn nicht frei vorkommt; dafs er bei dem Menschen und ohne Zweifel auch bei den fleischfressenden Thieren vorzugsweise mit Milchsäure; bei den Wiederkäuern mit Hippursäure und bei den Vögeln und Reptilien mit Harnsäure oder der eigenthümlichen Säure, welche ihr, nach Liebig, als Radikal dient, verbunden ist.

Wir kommen nun zur Untersuchung des milchsauren Harnstoffs und seiner directen oder künstlichen Bereitung.

Er läfst sich entweder durch directe Verbindung von Milchsäure mit Harnstoff oder auf dem Wege doppelter Zersetzung gewinnen, indem man z. B. milchsauren Kalk durch kleesauren Harnstoff oder schwefelsauren Harnstoff durch milchsauren Baryt zersetzt. In dem einen wie in dem anderen Falle hat man vor Allem Milchsäure oder ganz reine milchsaure Salze nöthig; am besten erhält man diese auf folgendem Wege.

Die Milchsäure bildet sich immer in sich säuernden, der schleimigen Gährung unterliegenden Flüssigkeiten, wie in dem Saft der Runkelrübe, dem Reis- und Stärkewasser, schleimigen Auflösungen und in der sauren Milch. Wir wendeten vorzugsweise Milch an, die man in grofser Quantität und zu billigem Preise erhalten kann. Die frischgemolkene Milch wird an der Luft bald sauer; der Käse scheidet sich ab, das Serum wird trübe; Hitze befördert das Gerinnen des Käses

Digitized by Google

und des Eiweifses. Man läfst es durch ein Tuch laufen, klärt mit Eiweifs, filtrirt und verdampft zur Syrupconsistenz und überläfst das Product einige Tage sich selbst, wo sich eine grofse Menge Milchzucker absetzt. Bei neuer Concentration scheidet sich noch mehr Milchzucker ab, den man durch Filtriren absondert. Der sehr saure, flüssige Rückstand wird mit dem fünffachen Volum Alkohol von 30° gemischt, der noch ein Coagulum, grofsentheils aus Milchzucker bestehend, bedingt. Man läfst absetzen, decantirt, filtrirt und erwärmt die Flüssigkeit mit etwas überschüssigem Zinkoxydhydrat mehrere Tage lang. Es bildet sich alsdann ein reichlicher Niederschlag, über dem eine klare Flüssigkeit steht, die aufbewahrt wird. Der Niederschlag ist basisch milchsaures Zinkoxyd. Durch Kochen mit thierischer Kohle erhält man es ganz rein und weifs. Dieses Salz krystallisirt in schönen Nadeln, von säuerlichem, styptischem Geschmack; es ist in warmem Wasser löslicher als in kaltem und kaum löslich in Alkohol; durch alkalische Schwefelmetalle wird es in weifsen Flocken gefällt. Durch Behandlung mit gelöschtem Baryt oder Kalk entsteht Zinkoxydhydrat und milchsaurer Baryt oder Kalk.

Den milchsauren Kalk erhält man auch direct aus saurer Milch oder aus der alkoholischen Flüssigkeit, die zur Abscheidung der letzten Antheile Milchzucker gedient hat. Man behandelt diese sehr saure Flüssigkeit mit gelöschtem Kalk oder Kreide in Ueberschufs, erhitzt, filtrirt kochend und destillirt bis zur Trockene. Der dicke syrupartige Rückstand wird beim Befeuchten krystallinisch warzenförmig; durch Auspressen, Behandeln in der Siedhitze mit Kohle erhält man krystallinische Häufchen, welche nach dem Trocknen zwischen Papier kleine, milchweifse, zwischen den Zähnen knirschende, etwas bitter schmeckende Krystalle bilden. Beim Erhitzen schmelzen sie zu einer harzartigen Materie, die indefs beim Befeuchten wieder krystallisirt. Der milchsaure Kalk ist in

Digitized by Google

heifsem Wasser löslicher als in kaltem; mit Schwefelsäure erwärmt entsteht schwaches Aufbrausen, die Masse schwärzt sich und riecht dann nach Reinette-Aepfeln.

Der milchsaure Baryt bildet eine gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse.

Aus dem milchsauren Kalk oder Baryt stellt man sich die Milchsäure dar, am einfachsten nach dem von Pelouze angegebenen Verfahren *). Hat man sie einmal im flüssigen Zustande, so concentrirt man sie im leeren Raume. Im Grossen könnte man hierzu den von einem von uns zur Concentration von Flüssigkeiten bei Luftausschlufs vorgeschlagenen Apparat anwenden. Er besteht aus einer, mit einem geräumigen Refrigerator in Verbindung stehenden Retorte; an ersterem ist an seiner Basis einen Hahn und an der Seite eine Luftpumpe angebracht. Man pumpt aus, schliefst den untern Hahn, läfst die zu verdampfende Flüssigket mittelst eines Hahntrichters in die im Wasserbade erwärmte Retorte fliefsen und destillirt so im leeren Raume, indem man Sorge trägt, das übergehende durch einen Strahl kalten Wassers zu condensiren.

Den schon bekannten Eigenschaften der Milchsäure fügen wir noch folgende zu: Mit braunem Bleioxyd oder Bariumhyperoxyd behandelt verwandelt sie sich grofsentheils in Kleesäure; mit unterchlorigsauren Salzen geht die Zersetzung schnell, es entstehen sogleich kleesaure Salze, deren Existenz aber nur von kurzer Dauer ist, wie diefs die fast unmittelbar unter Aufbrausen eintretende Kohlensäureentwickelung andeutet.

Die, selbst verdünnte, Milchsäure löst feuchten phosphorsauren Kalk rasch auf, ebenso denjenigen, woraus gewisse thierische Concretionen fast gänzlich bestehen, wie z. B. den

*) Annal. d. Pharm. Bd. VII. S. 40.

Digitized by Google

Weinstein der Zähne, der nichts anderes ist, als mit etwas organischer Materie gemengter phosphorsaurer Kalk. Bringt man sie mit selbst voluminösen Bruchstücken dieses phosphorsauren Salzes in Berührung, so zerspaltet und zertheilt es sich von selbst und verschwindet bald vollkommen. Der kleesaure Kalk ist endlich bis zu einem gewissen Punct in dieser Säure löslich.

Zur Darstellung des milchsauren Harnstoffs mufs man sich zuerst Milchsäure aus dem milchsauren Kalk verschaffen. Man löst 100 Th. des letzteren in 200 Th. heifsem Wasser, welches 41 Th. krystallisirte Kleesäure enthält. Diese filtrirte Auflösung entspricht in 100 Th. 75 Th. Milchsäure. Man setzt alsdann 73 Th. reinen Harnstoff zu und verdampft die filtrirte Flüssigkeit gelinde zur Krystallisation.

Den schwefelsauren Harnstoff erhält man durch Vermischen von 100 Th. kleesaurem Harnstoff mit 125 Th. reinem schwefelsaurem Kalk. Man erwärmt mit etwas Wasser setzt dann 4 — 5 Vol. Alkohol von 30° zu, filtrirt und verdampft; der Rückstand liefert körnige oder nadelförmige Krystalle dieser noch nicht beschriebenen Verbindung.

Zur Darstellung des milchsauren Harnstoffs aus der kleesauren Verbindung löst man letzteren in etwas Wasser und setzt vorsichtig eine wässrige Auflösung von milchsaurem Kalk hinzu, so dafs keins der beiden Salze vorherrscht. Beim Verdampfen des Filtrats krystallisirt der milchsaure Harnstoff. Mit schwefelsaurem Harnstoff und milchsaurem Baryt erhält man analoge Resultate.

Der in dem menschlichen Harn enthaltene milchsaure Harnstoff ist nur schwierig daraus isolirbar; einerseits wegen der überschüssigen Milchsäure, welche der Harn enthält, anderseits wegen der leichten Löslichkeit dieses Salzes, das nur aus einer sehr concentrirten Auflösung krystallisirt; und endlich wegen seiner aufserordentlichen Flüchtigkeit, die nur ein sehr vorsichtiges Verdampfen erlaubt.

Digitized by Google

Um annähernd zu bestimmen wie viel von diesem Salze im Durchschnitt in dem Harn enthalten sey, verdampften wir ein Kilogramm normalen Harn bis zur Consistenz eines klaren Syrups. Die von den abgelagerten Salzen abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entziehung der überschüssigen Säure mit kohlensaurem Kalk behandelt, und von neuem verdampft, bis sich beim Erkalten viel eines salzartigen Productes absetzte.

Das Ganze wurde nun mit einem Gemenge von 2 Th. Alkohol von 33° und 1 Th. Aether gelinde erwärmt und nach 3 Tagen filtrirt. Die ätherische Flüssigkeit hinterliefs 18 Grammen milchsauren Harnstoff in gelblichen prismatischen Nadeln krystallisirt als Rückstand. Diese Quantität entspricht jedoch nicht allem Harnstoff, welchen eine gleiche Quantität gesunden Harns (27—30 auf 1000) liefert. Es bestätigte diefs unsere Vermuthung, dafs ein grofser Theil des milchsauren Harnstoffs sich während der Concentration verflüchtigt.

Der natürliche oder künstliche milchsaure Harnstoff krystallisirt in sechsseitigen verlängerten Prismen; die Krystalle sind weifs, hygroscopisch, sehr zerfliefslich; der Geschmack ist erfrischend reizend; sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol von 38° und ätherhaltigem Alkohol, viel weniger aber in reinem Aether, bei mäfsigem Erhitzen schmelzen sie zuerst und verflüchtigen sich dann ohne Zersetzung. In höherer Temperatur zersetzt sich das Salz unter Zurücklassung eines schwärzlichen, kohligen Rückstandes.

Wenn man das Product der Erwärmung von milchsaurem Harnstoff mit Zinkoxydhydrat mit absolutem Alkohol behandelt, so löst sich Harnstoff auf, und der in Alkohol unlösliche Rückstand liefert in kochendem Wasser gelöst, Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd.

Dieser neue Weg den Harnstoff zu gewinnen schien uns vortheilhafter, wie die vorhergehende Umwandlung in die salpetersaure Verbindung. Um uns davon zu überzeugen, be-

Digitized by Google

handelten wir dieselbe Quantität Harn: 1) mit Salpetersäure auf dem gewöhnlichen Weg; 2) mit gelöschtem Kalk; 3) mit Zinkoxydhydrat. In den 3 Fällen war die Menge des erhaltenen Harnstoffs ohngefähr dieselbe; bei Anwendung von Salpetersäure ist man indessen leichter einem Verluste ausgesetzt, wegen der leichten Zersetzbarkeit des salpetersauren Harnstoffs in der Wärme; mit Kalk erhält man ein schwierig zu reinigendes Product, während bei Zinkoxydhydrat alle Manipulationen leicht sind, und das milchsaure Zinkoxyd zur Bereitung von Milchsäure und anderer milchsaurer Salze verwendet werden kann.

Der milchsaure Harnstoff besteht in 100 Th. aus:

Harnstoff	49,61
Milchsäurehydrat	50,39

was der Formel $C_2 H_8 N_4 O_2 + C_6 H_4 O_4 + H_2 O$ entspricht.

Der aus dem Harn dargestellte natürliche milchsaure Harnstoff besitzt ganz dieselben Eigenschaften wie der künstliche.

Die Methode, den milchsauren Harnstoff durch doppelte Zersetzung zu gewinnen, führte uns auf den Weg, mehrere andere Salze dieser Base darzustellen. Diese Salze, wovon bis jetzt noch keins beschrieben ist, krystallisiren alle mit der gröfsten Leichtigkeit; es sind der schwefelsaure, phosphorsaure, salzsaure, essigsaure, weinsaure, chinasaure Harnstoff und mehrere andere. Man erhält sie meistens durch Behandlung des kleesauren Harnstoffs mit den verschiedenen Kalksalzen und Alkohol. Mehrere davon sind bei mäfsiger Wärme flüchtig und in höherer Temperatur zersetzbar; alle sind in Wasser und Alkohol löslich. Nach der Behandlung mit Kalk, Baryt oder Silberoxyd entzieht ihnen kalter Alkohol von 40° krystallisirbaren Harnstoff, während sich ein Kalk-, Baryt- oder Silbersalz bildet. Mit Salpetersäure bilden alle Harnstoffsalze salpetersauren Harnstoff. Dieses verschiedene Verhalten

Digitized by Google

reicht hin, sie von den, aufserdem in mehreren andern Puncten noch abweichenden Ammoniakverbindungen zu unterscheiden.

Wir machen nun noch eine sich auf die gewöhnliche Darstellungsweise des Harnstoffs beziehende Bemerkung. Nach diesem Verfahren läfst man, nachdem sich die fremden Salze des Harns abgeschieden und man von Neuem verdampft hat, erkalten und fügt dann die Salpetersäure zu. Wenn die Verdampfung weit genug ging, so erstarrt der salpetersaure Harnstoff zu einer Masse von perlmutterglänzenden graulichen oder röthlichen Blättchen. Man läfst die Krystalle abtropfen und die Mutterlauge liefert beim Verdampfen eine neue Krystallisation; das Ganze ist aber, ohne beträchtlichen Verlust, nur schwierig zu reinigen. Wir haben nun gefunden, dafs, wenn man die Salpetersäure, anstatt in den *erkälteten*, in den *heifs* gehaltenen concentrirten Harn gieſst, eine schwache Reaction eintritt, als deren Resultat man nicht mehr eine Anhäufung von graurothen Blättchen, sondern weifse, blättrige Krystalle von ganz reinem salpetersaurem Harnstoff erhält, dessen Menge nicht geringer ausfällt, als die nach der älteren, viel schwierigeren Methode.

Wir haben daraus geschlossen, dafs die Vorsicht, das Gemenge zu erkalten, keinen Vortheil hat und dafs man im Gegentheil bei heifsem Zugieſsen ein Product erhält, woraus der Harnstoff mit der gröfsten Leichtigkeit isolirt gewonnen werden kann. Um uns zu überzeugen, dafs dieses Verfahren keine sehr merkliche Zersetzung des Harnstoffs bedingt, verwandelten wir 2 Grm. trockenen Harnstoff in der Wärme in die salpetersaure Verbindung. Die fast trockene Masse lieferte mit kohlensaurem Kali, dann mit kaltem Alkohol von 38° behandelt 1,89 Gr. Harnstoff; der geringe Verlust wird ganz compensirt durch die aufserordentliche Leichtigkeit, mit der man nach diesem Verfahren den Harnstoff gewinnen kann.

(Journ. de pharm. Mars 1839. S. 133.)

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Practische Pharmacie, Apparate, Miscellen.

Joduretum Ferri saccharatum, Ferrum sesquijodatum saccharatum und Ferrum bijodatum saccharatum;

von Apotheker *Kerner* in Besigheim.

Veranlafst durch die Erfahrung, dafs der Zucker das Protojoduretum ferri vor der Zersetzung schützt, *) wollte ich versuchen, denselben zur Darstellung einer dem Eisenchlorid ähnlichen Verbindung, von Eisen und Jod anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurden 1 Theil Jod, mit 4 Theilen Wasser zusammengebracht, und diesen unter Umrühren nach und nach $\frac{1}{2}$ Theil Eisen zugesetzt; nachdem die Flüssigkeit wieder wasserhell geworden, wurde filtrirt, der auf dem Filter bleibende Rückstand mit Wasser gut ausgespült, hierauf noch $\frac{1}{2}$ Theil Jod und nachdem dieses aufgelöst war, 4 Theile Milchzucker (oder besser hier Rohrzucker) zugesetzt. Nun wurde auf dem Wasserbade so lange abgedampft, bis sich die braunrothe Masse nach dem Erkalten pulverisiren liefs; dieser wurde dann noch während des Reibens im erwärmten Mörser $3\frac{1}{2}$ Theile Milchzucker beigemischt und das Präparat schnell in gut verschlossenen Gläschen aufbewahrt. Dasselbe enthält, wenn man den Eisengehalt, der beiläufig $\frac{1}{6}$ des Jods beträgt, nicht berücksichtigt, in 6 Theilen 1 Theil Jod.

Bei der Bereitung dieser Verbindung machte ich die Bemerkung, dafs das Eisenjodür mehr als die Hälfte seines Gewichtes Jod aufzulösen vermag. Ich stellte nun, ähnlich

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIX. S. 186.

Digitized by Google

der oben genannten Verbindung, eine mit 1 M.G Eisen, 1 M.G Jod und Milchzucker in dem Verhältnisse dar, dafs wieder auf 6 Theile 1 Theil Jod kam.

Diese beiden Präparate besitzen so ziemlich gleiche physische Eigenschaften und ihr Verhalten gegen Reagentien ist auch durchgängig gleich.

Eigenschaften der beiden Jod-Verbindungen. Gelbe Pulver von dintenartigem Geschmack, sehr schwachem Jod-Geruch, sie werden an der Luft feucht, sind leicht löslich in Wasser und werden vom Weingeist mit Zurücklassung des Milchzuckers aufgelöst. Ihr Verhalten gegen Reagentien, im Vergleich zum Protojodür ist folgendes:

Reagentien.	No. 1. Eisenjodür mit Zucker.	No. 2. Eisenjodür mit Jod und Milchzucker.
Kaustisches Kali. . . .	Grüne Auflösung durch längeres Stehen gelb.	Dunkelgrüner, durch öfteres Schütteln rothbraun werdender Niederschlag. Zucker-Zusatz macht d. entstandenen Niederschlag verschwinden, unter gelb färben der Flüssigkeit.
Kaustisches Ammoniak.	Ebenso. Nur schneller gelb werdend.	Ebenso. Zucker-Zusatz macht d. Niederschlg. nicht verschwinden, sondern färbt ihn nur gelb.
Kohlensaures Kali. . .	Weifser Niederschlag, schnell grün werdend.	Grüner, nach dem Absetzen oben bald rothbraun werdender Niederschlag.
Kohlensaur. Ammoniak.	Grünlich weifser Niederschlag.	Rothbrauner Niederschl.
Doppelt kohlensaures Kali.	Schmutzig weifser Niederschlag.	Ebenso.
Phosphorsaures Natron.	Weifser Niederschlag.	Weifse Trübung.
Blausaures Kali. . . .	Hellblauer Niederschlag.	Blauer Niederschlag.

Digitized by Google

Reagentien.	No. 1.	No. 2.
Anderthalb Cyaneisenkalium.	Berlinerblauer Niederschlag.	Ebenso.
Schwefelblausaures Kali.	Unverändert.	Unverändert.
Calomel.	Olivengrüner Niederschlag.	Gelber Niederschlag, d. durch das Kochen etwas dunkler wird. Ist wohl das von Boullay sogenannte Anderthalb-Jodquecksilber.
Salpetersaures Quecksilberoxydul.	Grünlich gelber Niederschlag.	Gelber Niederschlag mit einem Stich ins Grüne.
Sublimat.	Schwefelgelber Niederschlag, später fleischfarbig.	Anfangs gelber, schnell roth werdender Niederschlag.
Schwefelsaures Kupferoxyd.	Bläulich weifser Niederschlag.	Zuerst keine Veränderung, später Trübung.
Bleizucker.	Gelber, bei gehöriger Verdünnung, prächtig seidenglänzender, nach 24 Stund. saudig werdender, im Ueberschufs von Bleizucker löslicher Niederschlag.	Wie No. 1.
Bleiessig.	Ebenso in Essigsäure löslich.	Wie No. 1.
Stärkmehl.	Anfangs keine Veränderung nach 24 Stunden schwach violette Färbung.	Sogleich schön blaue Färbung.

Aus der Eigenschaft des Eisens, das Jod in einem dem Chlor nicht analogen Verhältnisse aufzunehmen, aus der Unkrystallisirbarkeit der angeführten Verbindungen, dem in ihrem flüssigen Zustande anhaftenden starken Jod-Geruche und dem Verhalten gegen Reagentien, namentlich gegen kaustisches Kali, kaustisches Ammoniak, schwefelblausaures Kali (ein Tropfen Eisenchlorid-Lösung zu obiger Probe mit schwefelblausaurem Kali gesetzt, brachte augenblicklich die bekannte

Digitized by Google

rothe Färbung hervor) und Stärkmehl, schien mir hervorzugehen, dafs diese Verbindungen nur Auflösungen des Jods in Eisenjodür seyen, überhaupt die Existenz eines Eisenjodids, so wie, ohne Zweifel die des Zinkjodids problematisch zu seyn.

Um mich hievon genauer zu überzeugen, wurden aus 2000 Milligrammen Jod, Hydrojodsäure, mit der Vorsicht, auch keine Spur davon zu verlieren, dargestellt, derselben frisch gefälltes Eisenoxydhydrat zugesetzt, so dafs, nach dem gelinden Erwärmen, von letzterem etwas ungelöst blieb. Nachdem das Unaufgelöste noch 12 Stunden damit digerirt worden war, wurde abfiltrirt, der Rückstand gut ausgewaschen, und aus dem Jod-Eisen das Eisen mittelst Ammoniak (?) als Oxyd gefällt und geglüht; dasselbe betrug 993 Milligr.

Wären gleiche M. G. Jod und Eisen mit einander verbunden gewesen, so hätte man 557,4 Eisenoxyd, was 430,7 Eisen entspricht, erhalten.

	Jod		Eisenoxyd		Jod		Eisenoxyd	
da	126,3	:	35,2	::	2000	:	557,4	und
			Eisen					
	126,3	:	27,2	::	2000	:	430,7.	

Bei anderthalb M.G. Eisen auf 1 M.G. Jod würde man 836,1 und bei 2 M.G. Eisen 1114,8 Eisenoxyd erhalten haben. Wie wir sehen, so pafst keine dieser Zahlen auf die des erhaltenen Eisenoxydes.

Da aber das überschüssig zugesetzte Eisenoxydhydrat sich während des Filtrirens zu vermindern schien, so wäre ich geneigt zu glauben, dafs bei länger fortgesetzter Digestion mit dem Eisenoxyd, das Jod noch mehr von demselben, vielleicht noch die noch zu 2 M. G. fehlenden 153,4 Milligr. aufgenommen haben würde.

Um sicher zu seyn, dafs alles Eisen auch wirklich an Jod gebunden gewesen, und nicht etwa durch die Hydrothionsäure, die durch das Kochen nicht vollständig weggebracht

Digitized by Google

worden war, möglicher Weise als schwefelsaures Salz in die Lösung gekommen sey, was die Menge des Eisenoxydes vermehrt haben würde, prüfte ich dieselbe mittelst essigsaurem Baryt. Hierdurch entstand nun zwar eine Trübung, allein auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure verschwand dieselbe sogleich wieder.

Eine andere Probe des auf obige Weise dargestellten Jod-Eisens wurde dazu verwendet, dasselbe mit den oben angegebenen Reagentien zu prüfen, wo genau dieselben Resultate erhalten wurden, wie bei No. 2, ausgenommen, dafs der Niederschlag mit Bleiessig dunkler gelb war. Die grünen Niederschläge mit Kali und Ammoniak wiesen hier wieder mehr auf Oxydul oder Protojodür, der nach dem Sättigen mit Eisenoxyd stark hervortretende Jod-Geruch auf freies Jod hin.

Fassen wir Alles, was über die zuletzt abgehandelte Jod-Verbindung gesagt wurde, zusammen, so spricht solches eher für die Existenz einer basischen, als einer sauren Verbindung, wenn ich mich so ausdrücken darf, auf keinen Fall aber für ein neutrales hydrojodsaures Eisenoxyd oder für ein anderthalb Jodeisen, von den in einigen chemischen Handbüchern die Rede ist.

Diesem mag aber nun seyn, wie da will, so möchten doch beide Präparate und namentlich in Verbindung mit Zucker*) und Milchzucker in medizinischer Beziehung Berücksichtigung verdienen, ist ja der Jod-Schwefel auch keine chemische Verbindung, wovon wir uns überzeugen können, wenn wir denselben mit Weingeist übergiefsen, der das Jod auszieht, und dennoch wird derselbe für ein sehr wirksames Arznei-

*) Der Zusatz von Rohrzucker zu dem flüssigen Jodeisen scheint mir wegen des Verhaltens zu kaustischem Kali, das auf eine besonders gut einhüllende Kraft hinzudeuten scheint, passend zu seyn, der des Milchzuckers um das Pulver trockener zu erhalten.

Digitized by Google

mittel gehalten! — Beide Präparate dürften besonders da ihre Anwendung finden, wo es sich darum handelt, mehr oder weniger freies Jod in Pulverform zu geben, um so mehr, da sich das Jod in diesen Verbindungen im aufgelösten Zustande befindet, und dieselben im trockenen Zustande beinahe geruchlos sind

Ob sich das jodhaltige Jodkalium und andere ähnliche Jod-Verbindungen, mittelst Zucker in eine zum medizinischen Gebrauch ebenso passende Form bringen lassen, was gewifs Beachtung verdienen dürfte, darüber will ich mich in der Folge durch Versuche überzeugen.

Was endlich die Benennung der angeführten Verbindungen betrifft, so schlage ich, auf die obigen Untersuchungen gestützt, vor, der Kürze wegen, das was ich Protojoduretum ferri c. sacchar. lactis genannt habe, schlechtweg Joduretum ferri saccharatum, die zweite Verbindung Ferrum sesquijodatum saccharatum, und die dritte Ferrum bijodatum saccharatum zu nennen.

Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Wir geben in dem Folgenden die Abbildung des von dem ausgezeichneten Mechaniker Thilorier erfundenen Apparats zur Verdichtung der Kohlensäure:

Taf. I. A ist ein gufseiserner Cylinder von 6½ Litres Gehalt. Die Schraube a, welche nur bei der Ausarbeitung des Cylinders gedient hat, bleibt während des Gebrauchs unverrückt. — Bei b ist eine bleierne Schraubenmutter angebracht, in diese pafst die stählerne Schraube c, welche durch Schläge mit einem hölzernen Hammer, auf den Schraubenschlüs-

Digitized by Google

sel s, stark angetrieben wird. — e ist ein Durchschnitt der Stahlschraube c und zeigt die Durchbohrung derselben.

B ist ein horizontaler Durchschnitt des Cylinders A

C ist ein durchaus gufseisernes Gestell.

D ist ein Cylinder von Messingblech von 0,55 Litres Gehalt.

E ist der Durchschnitt eines kupfernen Rohres, mit welchem bei n n Bleikugeln fest verbunden sind. — m m sind messingerne Schraubenmuttern zum Anschrauben des Rohres an die Hähne des Cylinders A und F.

F ist ein gufseiserner Cylinder von $6\frac{1}{2}$ Litres Gehalt. Die Schrauben a a bleiben bei dem Gebrauch des Apparats unverrückt. — Die stählerne Schraube c ist durchbohrt und mit einem Rohre versehen, welches bis nahe zu auf den Boden des Cylinders reicht.

G ist ein gufseiserner Tisch, auf welchem während des Versuchs der Cylinder F ruht.

Auf jede der stählernen Schrauben c der Cylinder A und F pafst ein messingener Hahn Taf. II, wovon

Fig. 1 die äufsere Form und

Fig. 2 ein Durchschnitt ist.

Das Aufschrauben der verschiedenen Theile des Hahns geschieht in folgender Ordnung. — Nachdem der Fufs c des Hahns fest angetrieben ist, wird 1) die stählerne Röhre i, Fig. 2, welche mit einem bleiernen Knopfe versehen ist aufgesteckt und 2) der eigentliche Hahn k k (corps du robinet) aufgeschraubt, nachdem man in denselben zuvor von unten den stählernen Stab l eingeschoben hat. 3) Der Stab l geht luftdicht in dem bleiernen

Digitized by Google

Knopf m, welchen man von oben einschiebt. Hierauf schraubt man 4) die Mutter o, und 5) die Schraube p auf. Es greift diese Schraube auf einen Absatz des Stabes l und dient zur Verschiebung desselben, so dafs hierdurch die Oeffnung der Röhre i und somit der ganze Hahn geöffnet und geschlossen werden kann. — Endlich wird 6) der Ring q und der Aufsatz r aufgeschraubt.

Die Seitenöffnungen des Hahns werden, so lange sie nicht im Gebrauche sind, mittelst besonderer Pfropfen von Stahl h h, welche mit Bleikugeln versehen sind, ähnlich, wie das kupferne Rohr E, geschlossen gehalten. Die Bleikugeln passen in die Räume v v, in welche sie, durch starkes Anziehen der Mutter x x mittelst eines Schraubenschlüssels, eingepreſst werden und so einen vollkommenen Schluſs erzeugen.

H ist ein Ansatzrohr von Messing.

I ist eine Büchse von Messingblech, deren Boden K siebförmig durchbrochen ist. — Durch die Wand der Büchse geht eine blecherne Röhre t, in welche der dünne Theil des Ansatzrohrs H genau paſst.

Zur Ausführung des Versuchs werden in den Cylinder A durch einen dem Apparate beigegebenen weithalsigen Trichter 1800 Grammen doppeltkohlensaures Natron, und dann 4 Litres Brunnenwasser von 35° C. gefüllt. Hierauf wird der Cylinder D, bis an den Rand mit Schwefelsäure von 1,84 spec. G. (1000 Grammes) gefüllt, vorsichtig in den Cylinder A eingelassen und der unten befindliche Eisendrath in das Salz festgesteckt. Alsdann wird der Fuſs des Hahns und endlich dieser selbst aufgeschraubt. Das Ventil ist geschlossen, die Sei-

Digitized by Google

tenöffnungen des Hahns mit Pfropfen versehen. — Nun wird der Cylinder A, um die Spitzen des Gestells C, 5—7 Minuten lang hin und hergeschwenkt, jedoch immer nur so weit, dafs er um Weniges die horizontale Lage passirt, damit ein Verstopfen des Hahns durch Salztheilchen verhütet wird. Für die sich entwickelnde Kohlensäure ist etwa noch 1 Liter Raum gelassen. Dieselbe wird daher jetzt gröfstentheils flüssig, und, weil diefs bei einer Temperatur des Cylinders von *etwa* 40° stattfindet, so ist der Druck, welchen der Cylinder dabei auszuhalten hat, auf nahe 100 Atmosphären anzunehmen, wenn man von der Angabe Thiloriers ausgeht, dafs die Kohlensäure bei 0° unter einem Drucke von 36 Atmosphären bei 30° C. unter einem Drucke von 72 Atmosphären flüssig wird. — Nachdem man einen Pfropf des Hahns abgenommen und das Ventil schnell geöffnet und geschlossen hat, um sich zu überzeugen, dafs die Röhre i nicht durch Salztheilchen verstopft sey, wird der Cylinder F mittelst des kupfernen Rohres E mit dem Cylinder A in Verbindung gesetzt, und die Ventile geöffnet. Man läfst der Kohlensäure ungefähr eine Minute Zeit um überzugehen. Alsdann schliefst man die Ventile und schraubt das kupferne Rohr von dem Cylinder A ab.

Oeffnet man nun den Hahn des Cylinders A, so entweicht noch eine bedeutende Menge von Kohlensäure. Erst nachdem diefs geschehen ist kann man den Hahn ohne weitere Uebelstände abschrauben. Der Cylinder A wird nun ausgeleert, ausgespült, der Hahn auseinander genommen, sorgfältig gereinigt und die Operation in derselben Ordnung beliebig oft wiederholt.

Bei siebenmaliger Wiederholung der Operation verspricht Thilorier 4 Liter flüssiger Kohlensäure.

Um feste Kohlensäure darzustellen, wird das Ansatzrohr H in den Hahn des Cylinders F eingeschraubt, die Büchse I

Digitized by Google

darangesteckt und dann das Ventil geöffnet. — Schliefst man dasselbe nach 5 Sekunden wieder, so enthält die Büchse eine Masse fester Kohlensäure von der Gröfse eines Taubeneies und einem Schneeballe vollkommen ähnlich.

Zu bemerken ist noch, dafs bei den gegebenen Dimensionen des Apparates, nach der ersten Operation noch keine flüssige Kohlensäure vorhanden ist, wie sich diefs leicht nachrechnen läfst, wenn man nur auch die Quantität Kohlensäure in Anschlag bringt, welche unter dem stattfindenden Drucke in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Pulverförmige Conserven.

Als die einfachsten, haltbarsten und die wirksame Materie im unveränderten Zustande darbietenden Arzneimittel, empfiehlt Foy die pulverförmigen Conserven. Sie lassen sich gerade nicht bei vielen, aber doch bei den energischsten Mitteln anwenden. Die Bereitungsweise ist gleichfalls sehr einfach; als Beispiel steht hier die der

Conserve von Digitalis purpurea.

Man nimmt frische Blätter des Fingerhuts 1 Th., gestofsenen Zucker 3 Th. — Der Fingerhut wird zu Anfang der Blüthezeit eingesammelt und die Blätter von den Blattstielen und gröbsten Rippen befreit. Sie werden dann mit der Scheere zerschnitten, 12 Stunden lang im Schatten, zwischen Papier liegen gelassen, damit ein Theil ihres Wassergehaltes weggeht und dann in einer Marmorschaale mit dem Zucker zerrieben, bis keine Pflanzentheile mehr zu erken-

Digitized by Google

nen sind. Das Gemenge wird in einem genau schliefsenden, gegen das Licht verwahrten Gefäfse aufbewahrt.

Auf diese Weise lassen sich die pulverförmigen Conserven von Cicuta, Belladonna, Aconitum, Strammonium, Hyoscyamus, Rhus radicans und toxicodendron, Sabina und Fol. Laurocerasi darstellen. Sie lassen sich auch, durch einige Tropfen Wasser, leicht in Bolus oder Pillenform bringen.

(Journ. de pharm. Septbr. 1838. S. 476.)

Ueber die Pommade von Dupuytren.

Wir erhalten von Herrn Fontaine, Apotheker zu Paris, eine neue Vorschrift zur Dupuytren'schen Pommade mit der Bitte, sie zu veröffentlichen:

Rp'	Medull. bov.	128 gram.
	Calomel (préparé à la vapeur)	10 gram.
	Extr. Cantharid. spirituos.	1 gram.
	Ol. Rosar.	4 gtt.

Herr Fontaine versichert, dafs dieses Rezept von Hrn. Dupuytren selbst für das wahre anerkannt worden sey: Wir können übrigens versichern, dafs Dupuytren sehr oft ähnliche Pommaden verschrieben hat, die aber alle unter sich verschieden sind, theils durch die Natur, theils durch das Verhältnifs der Ingredienzien.

Wir lassen hier zwei folgen:

Rp.	Medull. bov.	Unc. 2
	Extr. Canth. spirit.	gr. 8
	Ol. Rosar	Dr. 1
	Ol. Citri	gtt. 4.

Digitized by Google

R.	Medull. bov.	Unc. $1\frac{1}{2}$
	Cer. flav.	Dr. 2
	Ol. Rosar.	Unc. $\frac{1}{2}$
	Extr. Canth. aquos.	gr. 24
	Ol. caryoph.	gtt. 4.

(Journ. de Pharm. Fevr. 1839.)

Verkaufs-Anzeige von getrockneten officinellen Pflanzen.

Der Pharmaceut G. Gravelius in Darmstadt verkauft alle in Deutschland sowohl wildwachsende als auch die im Freien cultivirten officinellen und die mit denselben häufig verwechselt werdenden Pflanzen in sorgfältig getrockneten Exemplaren. Die ganze Sammlung, welche aus 350 Species besteht, und nach Geiger's Handbuch der Pharmacie geordnet ist, kostet 18 fl. Rhein. oder 10 Thlr. 9 Sgr. Preufsisch. Bei Abnahme von kleineren Parthieen, wobei die Käufer die Pflanzen zu bestimmen haben, welche sie zu erhalten wünschen, kostet die Centurie 7 fl. oder 4 Thlr.; die $\frac{1}{2}$ Centurie $4\frac{1}{2}$ fl. oder 2 Thlr. 17 Sgr.; die $\frac{1}{4}$ Centurie $3\frac{1}{2}$ fl. oder 2 Thlr.

Bestellungen bittet er im April und Mai *franco* einzusenden. Die Ablieferung der Pflanzen erfolgt im Herbste.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXX. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Vermischte Notizen;

von *Justus Liebig.*

1) *Theorie der Aetherbildung.*

(Artikel: Aetherschwefelsäure der V. Aufl. v. Geiger's Hdbch. der Pharmacie.)

Die *neutrale* Verbindung des Aethyloxyds mit Schwefelsäure ist unbekannt. Die *saure* Verbindung, bekannt unter dem Namen Wein- oder Aetherschwefelsäure, erhält man direct, wenn man Aetherdampf in Schwefelsäurehydrat leitet, solange derselbe noch aufgenommen wird. Wird diese Mischung nach einigen Stunden mit Wasser vermischt, so scheidet sich der unverbundene Aether ab, ein anderer bleibt in Verbindung mit Schwefelsäure. Das wasserhaltige saure schwefelsaure Aethyloxyd entsteht am leichtesten und in gröfster Menge beim Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäurehydrat mit Alkohol.

Hierbei zerlegt die Schwefelsäure den Alkohol, indem sie sich mit dem Aether verbindet; der Wassergehalt des Alkohols und der Schwefelsäure bleibt mit dem gebildeten sauren schwefelsauren Aethyloxyd vereinigt.

a) Man hat die Erfahrung gemacht, dafs Schwefelsäure-

Digitized by Google

hydrat, welches mit 55 pCt. Wasser (1 At. wasserfreie Säure auf 4 At. Wasser) verdünnt worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur diese Zersetzung nicht bewirkt, dafs sie hingegen erfolgt, wenn diese Mischung zum Sieden erhitzt wird.

b) Man hat ferner gefunden, dafs beim Erkalten dieser Mischung die Menge des gebildeten sauren Aethyloxydsalzes wieder abnimmt, dafs bei Verdünnung derselben mit Wasser das saure Salz eine weitere Zerlegung erfährt.

c) In diesem Falle scheidet sich das Aethyloxyd wieder von der Säure ab, es vereinigt sich wieder mit Wasser zu Alkohol.

d) Eine Mischung von 9 Th. Schwefelsäurehydrat mit 5 Th. Weingeist von 85 pCt. Alkoholgehalt, welche bis auf ihren Siedpunct erhitzt worden ist, enthält genau die Bestandtheile von 2 At. wasserfreier Schwefelsäure, 1 At. Aether oder von 1 At. saurem schwefelsaurem Aethyloxyd mit 4 At. Wasser.

Nach der gewöhnlichen Annahme zerlegen sich die 2 At. Schwefelsäurehydrat mit 1 At. Alkohol in der Weise, dafs nur die Hälfte der ersteren eine Verbindung eingeht mit Aether, so dafs demnach eine verdünnte Schwefelsäure mit 4 At. Wasser und auf der andern Seite wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloxyd entsteht; es wäre ferner hiernach die Hälfte des Alkohols frei in der Mischung. Beide Voraussetzungen sind gänzlich unstatthaft.

e) Wenn nämlich das saure schwefelsaure Aethyloxyd seinen Doppelsalzen analog zusammengesetzt ist, so mufs neben dem Aethyloxyd noch eine gewisse Menge Wasser die Stelle eines zweiten Atoms Basis vertreten; man hat ferner aus dem Verhalten der Aethermischungen bei der Destillation Grund zu glauben, dafs das saure schwefelsaure Aethyloxyd zum Wasser eine eben so grofse Verwandtschaft besitzt,

Digitized by Google

als die Schwefelsäure selbst, die einen seiner Bestandtheile ausmacht. In diesem Falle müfste aber die Mischung eine wasserhaltige Schwefelsäure mit weniger als 4 At. Wasser enthalten und eine solche kann neben freiem Alkohol nicht bestehen ohne ihn zu zerlegen, d. h. saures schwefelsaures Aethyloxyd zu bilden (siehe a.).

f) Eine Mischung von 100 Th. Schwefelsäurehydrat, 48 Th. Alkohol und 18 Th. Wasser (2 At. Schwefelsäure, 1 At. Aether und 6 At. Wasser) siedet z. B. bei 140°. Wäre darin nur die Hälfte der Schwefelsäure als wasserfreies saures schwefelsaures Aethyloxyd vorhanden, so müfste ein Hydrat der Schwefelsäure mit 6 At. Wasser neben freiem Alkohol sich vorfinden; eine bis zu diesem Punkt verdünnte Säure kocht aber schon bei 106°.

g) Leitet man durch diese beiden Mischungen einen Strom von trocknem Chlorgas, so wird keine Salzsäure gebildet. Da nun der freie Alkohol bei 78° C. siedet und durch Chlor augenblicklich zerlegt wird in Salzsäure und in chorhaltige Producte, da die Aethyloxydsalze hingegen durch Chlor keine Veränderung erfahren, so geht aus diesem Verhalten hervor, dafs diese Mischung keinen freien Alkohol enthält. Da nun ferner sich in dieser Mischung Aether und Schwefelsäure in dem Verhältnifs befinden, wie in dem sauren schwefelsauren Aethyloxyd, so folgt daraus, dafs sie keine freie Schwefelsäure enthalten kann, dafs sie also als eine Verbindung von saurem schwefelsaurem Aethyloxyd mit Wasser betrachtet werden mufs.

h) Ueber die Temperatur von 140° erwärmt zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxyd in dieser Mischung in Aether und Wasser, welche überdestilliren, es entsteht ein dem Sieden ähnliches Aufwallen, indem der Aether Gaszustand annimmt. Wird derselben *Schwefelsäurehydrat* zugesetzt, so mufs die Temperatur auf 150—160° gesteigert wer-

Digitized by Google

den, ehe diese Zersetzung erfolgt. Bei einem grofsen Uebermaafs von Schwefelsäure schwärzt sich die Mischung, es destilliren nur Spuren von Aether, der gröfste Theil davon wird in neue Producte zerlegt.

i) Setzt man dieser Mischung *Alkohol* zu, so destillirt der Alkohol im wasserfreien Zustande wieder ab, bis die Temperatur auf 126—127° gestiegen ist, wo sich neben Alkohol Spuren von Aether entwickeln. Die Zerlegung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds fängt also bei einer Temperatur von 127° an, wenn Alkohol im Uebermaafs vorhanden ist. Setzt man derselben so viel *Wasser* zu, dafs ihr Siedpunkt unterhalb 126° herabfällt, so erhält man bei der Destillation keinen Aether, sondern Alkohol.

k) Leitet man durch die auf 140° erwärmte Aethermischung einen Strom trockner Luft, so sinkt der Siedpunkt bis auf 134°, bei der Abkühlung derselben verdichtet sich kein Aether, sondern Alkohol.

Dieses Verhalten findet in dem Folgenden seine Erklärung:

e) Ueber die Temperatur von 140° hinaus erhitzt zerlegt sich das saure schwefelsaure Aethyloxyd in Aether, der sich im Gaszustande abscheidet, und in Schwefelsäure, die sich mit dem unzerlegten Theile mischt.

m) Denkt man sich jedes Theilchen des wasserhaltigen sauren schwefelsauren Aethyloxyds aus Aether, wasserfreier Schwefelsäure und Wasser zusammengesetzt, so ist klar, dafs die wasserfreie Schwefelsäure in dem Moment, wo sie sich von dem Aether trennt, sich alles freien oder gebundenen Wassers in der Umgebung des Aethers bemächtigen mufs.

n) In dem Augenblicke also, wo Aether frei wird, hindert ihn die gleichfalls freie Schwefelsäure, sich mit Wasser zu verbinden und damit Alkohol zu bilden. Wenn aber der Aetherdampf durch das unzerlegte wasserhaltige saure schwe-

Digitized by Google

felsaure Aethyloxyd streicht, so muſs in dem Aethergase eine gewisse Quantität seines Wassers zum Verdampfen gebracht werden; beide vereinigen sich in diesem Falle nicht mit einander.

Die Oberfläche der wallenden Flüssigkeit besitzt die Temperatur, bei welcher sich das saure schwefelsaure Aethyloxyd zerlegt, aber bei diesem Wärmegrade ist das damit verbundene Wasser nicht feuerbeständig; es entsteht gleichzeitig durch Verdunstung Wasser- und durch Zersetzung Aetherdampf, die sich zu Alkohol vereinigen, da sie im Entstehungsmoment mit einander zusammentreffen.

Der überdestillirende Weingeist rührt also von der Oberfläche her, der übergehende Aether und das Wasser stammen von der Zersetzung, die im Innern der Flüssigkeit vor sich geht. Hieraus erklärt sich, warum man keinen Aether erhält, wenn sich die Flüssigkeit nicht im Aufwallen, gleichgültig wie hoch ihre Temperatur sey, befindet; es erklärt sich daraus ferner, warum man nur Weingeist erhält, wenn durch die heifse Aethermischung ein Luftstrom geleitet wird, indem in dem Innern der Flüssigkeit dieselbe Zersetzung vor sich geht, wie an der Oberfläche.

Mit dem Wassergehalte des sauren schwefelsauren Aethyloxyd muſs die Tension, d. h. die Menge des bei einer bestimmten Temperatur durch Verdunstung gebildeten Wasserdampfes zunehmen. Ein saures schwefelsaures Aethyloxyd, was 4 Atome Wasser enthält, muſs bei 140° weniger Wasser abgeben, als ein anderes, was 5 oder 6 Atome enthält. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen:

Bei der Destillation der angegebenen Aethermischung, welche den Proportionen nach besteht aus:

$$\left.\begin{matrix}\text{2 At. Schwefelsäure}\\ \text{1 At. Aether}\end{matrix}\right\} + \text{4 At. Wasser,}$$

destillirt bei 140° Aether, Wasser und Alkohol über, und

Digitized by Google

zwar enthalten die ersten Portionen auf 100 Aether 19 Wasser. Das spec. Gew. des Destillats ist 0,758. Es destillirt also weniger Wasser über, als dem Verhältnifs entspricht, in welchem sich beide zu Alkohol vereinigen (100 Aether auf 22,36 Wasser).

Destillirt man eine Mischung von

2 At. Schwefelsäure		100 Th. Schwefelsäurehydrat
1 At. Aether	=	48 Th. Alkohol
5 At. Wasser		18½ Th. Wasser,

so besitzt das übergehende Destillat ein spec. Gew. von 0,778 und enthält auf 100 Aether 21,43 Wasser.

Wird eine Mischung

2 At. Schwefelsäure		100 Th. Schwefelsäurehydrat
1 At. Aether	=	48 Th. Alkohol
6 At. Wasser		27 Wasser

der Destillation unterworfen, so enthält das Destillat Aether und Wasser im Verhältnifs wie 100 auf 22, das spec. Gew. desselben beträgt 0,796—0,798. Diefs ist aber so nahe, wie möglich das spec. Gew., welches der Alkohol besitzt. Wenn also in dieser Mischung sich 3 At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure befinden, so verdunstet in dem freiwerdenden Aetherdampf ein, seinem Volumen gleiches, Volumen Wasserdampf.

Denken wir uns nun in der letzteren Mischung die Hälfte des sauren schwefelsauren Aethyloxyds zersetzt, so wird sie enthalten:

1 At. Schwefelsäure ½ At. Aether	verbunden zu saurem schwefelsaurem Aethyloxyd
1 At. freie Schwefelsäure	
5½ At. Wasser.	

Wenn wir nun derselben ½ At. Alkohol wieder zufliefsen lassen, so wird die freie Schwefelsäure diesen Alkohol zerlegen, wir werden die ursprüngliche Mischung wieder haben, nämlich:

Digitized by Google

2 At. Schwefelsäure,
1 At. Aether,
6 At. Wasser.

Diese Mischung wird bei der Destillation Aether und Wasser, im Verhältnifs wie im Alkohol übergehen lassen. Es ist klar, dafs dieses Verhältnifs in keiner Weise sich ändert, wenn in dem Grade Alkohol tropfenweise zufliefst, als seine Bestandtheile, nämlich Aether und Wasser, überdestilliren; in diesem Falle behält die Schwefelsäure ihr Vermögen, den Alkohol in Aether und Wasser zerfallen zu machen bis in's Unendliche fort. Bei der Aetherbereitung wird aber kein Alkohol, sondern ein wasserhaltiger Weingeist, von 85—90 pCt., angewendet; es kommt also mit jedem Tropfen des zufliefsenden Weingeistes mehr Wasser zur Schwefelsäure, als dem obigen Verhältnifs (1 At. Säure auf 3 At. Wasser) entspricht.

Es ist nun erwähnt worden, dafs eine mit 4 At. Wasser verbundene Schwefelsäure in der Wärme das Vermögen, den Alkohol in saures schwefelsaures Aethyloxyd zu zerlegen, noch besitzt; 2 At. Schwefelsäure nehmen in diesem Falle 1 At. Aether auf, und das entstandene saure schwefelsaure Aethyloxyd enthält 9 At. Wasser (8 At., welche die Säure enthält und 1 At. vom Alkohol). Aber diese Mischung, welche bei 124 bis 127° siedet, liefert keinen Aether, sondern Alkohol.

Ein Schwefelsäurehydrat, welches auf 1 At. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ At. Wasser enthält, siedet für sich bei 124—126°, nämlich bei dem Anfangspunkt der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds. Es ist also klar, dafs wenn diese wasserhaltige Säure, mit Aether verbunden, zum Sieden erhitzt wird, dafs *gleichzeitig* an allen Punkten, wo durch Zerlegung Aether frei wird, auch Wasserdampf gebildet wird. Wenn aber Wasser- und Aetherdampf im Entstehungsmoment zusammentreffen, so vereinigen sich beide zu Alkohol. Ein

Digitized by Google

Wassergehalt, welcher auf 2 At. Schwefelsäure 9 At. Wasser beträgt, ist mithin die Grenze der Verdünnung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds, über welche hinaus beim Sieden kein Aether mehr erhalten wird. Bei der Aetherdarstellung mit wasserhaltigem Alkohol wird man also so lange Aether erhalten, bis durch den Wassergehalt des nachfliefsenden Alkohols eine Mischung entstanden ist, in welcher auf 1 At. Schwefelsäure $4\frac{1}{2}$ At. Wasser enthalten sind.

Die Erfahrung lehrt nun, dafs bei Anwendung von einer Mischung von 9 Th. Schwefelsäure auf 5 Th. Weingeist von 90 pCt. die Aetherbildung aufhört, sobald 31 Th. dieses Weingeistes nachgeflossen sind; man bekommt, wenn man mehr nachfliefsen läfst, Weingeist, begleitet von höchst geringen Mengen Aether.

Wenn man nun annimmt, dafs der ganze Wassergehalt dieses Weingeistes bei der Schwefelsäure zurückbleibt, während Alkohol, als Aether und Wasser, überdestillirt, so enthält bei diesem Punkte die rückbleibende Schwefelsäure auf 1 At. wasserfreier Säure etwas mehr wie 3 At. Wasser; da nun aber im Anfange der Destillation mehr Aether, d. h. weniger Wasser, übergeht, als dem Verhältnifs wie im Alkohol entspricht, so kann man, ohne viel zu irren, einen Wassergehalt von $3\frac{1}{2}$ bis 4 At. Wasser, auf 1 At. Schwefelsäure, als die durch die Erfahrung festgesetzte Grenze einer vortheilhaften Aetherbereitung, betrachten. Fliefst alsdann kein absoluter, sondern wasserhaltiger Weingeist weiter zu, so entsteht, da sich diese Flüssigkeiten nicht augenblicklich in allen Punkten mischen können, an einzelnen Stellen eine Mischung welche $4\frac{1}{2}$ At. Wasser auf 1 At. Schwefelsäure enthält, die, wie bemerkt, beim Sieden keinen Aether mehr liefert.

Durch Zusatz von einem Uebermafs von Schwefelsäurehydrat zu der Aethermischung, wird die Zersetzung des sauren, schwefelsauren Aethyloxyds bis zu der Temperatur auf-

Digitized by Google

gehalten und verhindert, wo die Elemente des Aethyloxyds und der Schwefelsäure auf einander wirken. Diese geschieht über der Temperatur von 160°. Die Hauptproducte, die hierbei auftreten, sind schweflige Säure, ölbildendes Gas, Wasser und Kohle; in gewissen Verhältnissen bildet sich ebenfalls Essigsäure, bei einem grofsen Uebermafs von Schwefelsäure erhält man Spuren von Ameisensäure und Kohlenoxydgas; so lange sich ölbildendes Gas entwickelt ist keine Spur von Kohlensäuregas nachweisbar. Während dieser Zersetzung entwickelt sich ölbildendes Gas und schweflige Säure zu gleichen Raumtheilen, was den Vorgang hinreichend aufklärt.

Die Elemente von 1 At. saurem schwefelsaurem Aethyloxyd vertheilen sich in folgender Weise: es enstehen

2 At.	schweflige Säure	S_2			O_4	
2 —	ölbildendes Gas		C_2	H_4		
3 —	Wasser			H_6	O_3	
2 —	Kohle im Rückstand		C_2			
		S_2	C_4	H_{10}	O_7.	

Kohlenstoff und Wasser sind ferner die Elemente der Essigsäure, deren Bildung eine Verminderung der rückbleibenden Kohlenmenge veranlassen mufs. Durch die Einwirkung der freien Schwefelsäure im Ueberschufs auf Essigsäure entsteht Ameisensäure und schweflige Säure und durch die Zersetzung der Ameisensäure durch überschüssige Schwefelsäure Kohlenoxydgas.

Es ist wahrscheinlich, dafs sich bei dieser Zersetzung die Elemente der Schwefelsäure und des Aethers zu Aethion- und Isäthionsäure ordnen, und dafs aus der weiteren Zerlegung derselben die genannten Producte hervorgehen. Ettling hat wenigstens in dem Rückstande eine Säure gefunden, welche in vielen ihrer Eigenschaften mit der Isäthionsäure übereinstimmt, allein diese Bildung würde die Mengenver-

Digitized by Google

hältnisse der Producte nicht ändern. In geringer Menge erhält man hierbei schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol, dessen Bildung sich leicht erklärt, da es die Elemente von neutralem schwefelsaurem Aethyloxyd minus 1 At. Wasser enthält. Die im Rückstande bleibende Kohle bildet, ausgewaschen, eine stark abfärbendes Pulver, welches trocken erhitzt Wasser, später Schwefel liefert. Der Schwefelgehalt kann demselben durch Alkalien und Schwefelkohlenstoff nicht entzogen werden *).

2) *Constitution des Aethers und seiner Verbindungen.*

Der Aether und das Ammoniak haben in ihren Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit, welche von Dumas und Boullay zuerst hervorgehoben wurde und die Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze, welche in Frankreich allgemein ist, wornach nämlich diese Verbindungen Wasser und Ammoniak als solche enthalten, war die Ursache, dafs man den Aether als das erste Hydrat des ölbildenden Gases (Hydracetylgas), den Alkohol als das zweite Hydrat etc. ansah; in Deutschland und andern Ländern betrachtete man im Gegentheil das zur Constitution gehörende Wasser in den sauerstoffsauren Ammoniaksalzen als einen integrirenden Bestandtheil der Basis; man nahm an, dafs dieses Wasser mit dem Ammoniak Ammoniumoxyd, $N_4 H_8 O$, bilde und diese Ansicht ebnete gewissermafsen einer anderen den Weg, wonach die Existenz organischer Oxyde, welche die Fähigkeit besitzen, Säuren zu neutralisiren, als ein nothwendiger Gegensatz zu den organischen Säuren, höchst wahrscheinlich erschien, die man längst schon als Sauerstoffverbindungen organischer Radicale zu betrachten geneigt war. Der Aether wurde in diesen Ländern als ein organisches Oxyd angesehen,

*) Da der Alkohol mit Chlormetallen ähnliche Verbindungen bildet, wie mit Schwefelsäure, Verbindungen, die zum Theil krystallisirbar sind, so erklärt sich die Aetherbildung mit Hülfe derselben durchaus auf die nämliche Weise.

Digitized by Google

und diese Verschiedenheit der Ansichten erregte einen zehnjährigen Streit, als dessen unmittelbare Folge man die Entdeckung einer grofsen Anzahl von Verbindungen betrachten kann, welche die Wissenschaft mit zahllosen wichtigen Beobachtungen bereicherten. Kein Gebiet der organischen Chemie ist so gründlich und umfassend studirt worden, wie das der Aetherverbindungen und jetzt, wo die Existenz organischer Oxyde nicht mehr geläugnet wird, hörte damit die Aufrechthaltung der entgegengesetzten Meinung auf, ohne dafs man die Frage selbst als durch das Experiment entschieden betrachten kann.

Vergleicht man nach dem gegenwärtigen Standpunkt der Wissenschaft die Ammoniakverbindungen mit den Aetherverbindungen, so bemerkt man leicht, dafs die sich entgegenstehenden Ansichten im Grunde die nämlichen waren; man bekämpfte sich gegenseitig, weil man über die Interpretation der Erscheinungen nicht einig war. Die Aether- und Ammoniakverbindungen nehmen nämlich einerlei Form an, wenn das *Amid* als das unveränderliche Radical der Ammoniakverbindungen und das *Acetyl* als der Ausgangspunkt der Aetherverbindungen angesehen wird.

Die Verbindungen beider trennen sich nur in sofern von einander, als man dem Acetyl die Fähigkeit zuschreiben mufs, Säuren zu bilden, eine Fähigkeit, welche das Amid nicht besitzt. Bezeichnet man mit Ad die Verbindung $N_2 H_4$ = Amid und mit Ac die Verbindung $C_4 H_6$ = Acetyl, so haben wir:

Acetylverbindungen.		*Amidverbindungen.*	
$Ac = C_4 H_6$	= Acetyl	$Ad = N_2 H_4$	= Amid.
$Ac H_2$	= ölbildendes Gas	$Ad H_2$	= Ammoniak.
$Ac H_4$	= Aethyl	$Ad H_4$	= Ammonium.
$Ac H_4 O$	= Aether	$Ad H_4 O$	= Ammoniumoxyd.

Digitized by Google

$Ac H_4 Cl_2$ = Aethylchlorür
$Ac H_4 Br_2$ = Aethylbromür
$Ac H I_2$ = Aethyljodür
$Ac H O$ + 1 At. Säure = Aethyloxydsalze
$Ac H_4 O + H_2 O$ = Alkohol
$Ac H_4 S + H_2 S$ = Mercaptan
$Ac H_4 O + C S_2$ = Xanthogensäure
$Ac P + Pt Cl_4$ = Zeise's Platinverbindung (Säure)
$Ac, 2 Pt Cl_2 + Cl_2 K$ = — — mit Chlorkalium
$Ac, 2 Pt Cl_2 + Ad H_4 Cl_2$ = — — mit Salmiak
$Ac H_2$ = ölbildendes Gas
$Ac H_2 + 2 SO_3$ = Isäthionsäure
$Ac O$ = Acetyloxyd
$Ac Cl_2$ = Acetylchlorid.
$Ac Br_2$ = Acetylbromid
$Ac O + H_2 O$ = Aldehyd
$Ac Cl_2 + H_2 Cl_2$ = Oel des ölbildenden Gases
$Ac Br_2 + H_2 Br_2$ = Bromverbindung

$Ad H_4 Cl_2$ = Salmiak.
$Ad H_4 Br_2$ = Ammoniumbromür.
$Ad H_4 I_2$ = Ammoniumjodür.
$Ad H_4 O$ + 1 At Säure = Ammoniumoxydsalze.
$Ad H_4 O + H_2 O$ Verbindg. in dem schwefels. Ammoniak.
$Ad H_4 S + H_2 S$ = Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.
$Ad H_4 S + C S_2$ = Kohlenschwefelwasserstoffs. Ammoniak.
$Ad Hg, Hg Cl_2$ = weifser Präcipitat.
$Ad Pt Cl_2 + Ad H_4 O$ = Gros's Platinbase.
$Ad Pt Cl_2 + Ad H_4 Cl_2$ = Salzsaure Verbindung.
$Ad H_2 + SO_3$ = Rose's wasserfreies schwefelsaur. Ammoniak.

Digitized by Google

$Ac\,Cl_2 + Cl_2\,Pt_2$ = Zeise's Platinverbindung

$Ac + CO$ = ? *) $Ad + CO$ = Carbamid.

$2\,Ad + 2\,CO$ = Harnstoff.

$Ad + 2\,CO$ = Oxamid.

$Ac + Bz$ = Zimmtöl (Dumas) $Ad + Bz$ = Benzamid.

$Ac\,Bz + N_2\,O_6 + aq.$ = salpetersaures Zimmtöl. $Ad\,Bz + C_4\,H_2\,O_3 + aq$ = Hippursäure.

$Ac\,H_4\,O + 2\,C_2\,O_3$ = saures oxalsaures Aethyloxyd

$Ac\,H_4$, $Ad + 2\,C_2\,O_3$ = Oxamethan (Dumas)

$Ac\,O + O$ = Aldehydsäure

$Ac\,O + O_2$ = Essigsäure

$Ac\,O + Cl_4$
$Ac\,O + Cl_2\,S_2$
$Ac\,O + S_2$
} Von Malguti, durch Behandlung des Aethers mit Chlor und des neuen Products mit Schwefelwasserstoff, entdeckte Verbindungen.

Producte der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor. — *Substitution des Wasserstoffs in den Amidverbindungen.*

$C_4\,H_6\,O + H_2\,O$ = Aldehyd. $N_2\,H_4$ = Amid.

$C_4\,Cl_6\,O + H_2\,O$ = Chloral $N_2\,O_2$ = Stickstoffoxyd.

$C_4\,H_6\,O_3 + H_2\,O$ = Essigsäure $N_2\,C_2$ = Cyan.

$C_4\,Cl_6\,O_3 + H_2\,O$ = neue Säure v. Dumas $N_2\,S_2\,S$ = Schwefelstickstoff (Soubeiran).

$C_4\,H_6$, H_2 = ölbildendes Gas. u. s. w.

---

*) Ac, CO = Gewürznelkenkampher (Dumas)?, Santonin? ($C_3\,H_6\,O$) Ettling; Ac, 2 CO = Mannit = $C_6\,H_6\,O_2 + 4$ aq. — Caffein, Asparagin und viele andere Materien lassen sich ebenfalls in die Acetylreihe bringen, obwohl mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit.

Digitized by Google

$C_4 Cl_6, Cl_2$ = Kohlenstoffchlorid

$C_4 Cl_6, Cl_6$ = Kohlenstoffchlorid (entsprechend der wasserfreien Essigsäure)

$C_4 Cl_6 + Bz Cl_3$ = Chlorocinnose (Dumas).

Die obigen Formeln bedürfen keiner Erläuterung; sie sind entwickelt worden, um die aufserordentliche Aehnlichkeit der Ammoniak- und Aetherverbindungen zu zeigen und die Ursache anzudeuten, warum das ölbildende Gas als das erste Glied der Aetherverbindungen von vielen Chemikern betrachtet wurde. Beide, früher entgegenstehende Theorien haben, wie man leicht bemerkt, unter diesem Gesichtspunkte einerlei Grundlage und jede weitere Frage über die Wahrheit der einen oder andern Ansicht ist damit von selbst erledigt. Die Aufsuchung des Acetyls in bekannten Verbindungen möchte die Reihe derselben um viele vermehren.

Kane und Malaguti, von der Ansicht ausgehend, dafs der Aether eine Verbindung sey von 4 Atomen Wasserstoff mit 1 Atom Acetyloxyd, gelangen zu ähnlichen Verbindungsreihen. Es ist ersichtlich, dafs diese Theorie auf einen und denselben Ursprung zurückgeführt werden kann.

3) *Leichte Darstellung des reinen Salpeteräthers.*

Nach den bekannten Methoden zur Gewinnung dieses Aethers erhält man stets ein Gemenge von salpetrigsaurem Aethyloxyd mit Aldehyd in wechselnden Verhältnissen. Das nachstehend beschriebene Verfahren liefert ihn aber vollkommen rein, ohne Beimischung von fremden, nicht leicht abscheidbaren Materien.

Digitized by Google

Man leitet salpetrige Säure durch verdünnten Weingeist und verdichtet das sich abscheidende salpetrigsaure Aethyloxyd durch einen guten Kühlapparat. Zu diesem Zweck bringt man in eine geräumige Retorte 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht; den Retortenhals verbindet man mittelst einer weiten, rechtwinckelig gebogenen, Glasröhre mit einer zweihalsigen Flasche in der Art, dafs das eine Ende der Röhre bis auf den Boden der Flasche reicht. In diese Flasche gießt man eine Mischung von 2 Theilen Weingeist von 85 pCt. und 1 Theil Wasser und umgiebt sie mit kaltem Wasser. Die zweite Oeffnung der Flasche steht vermittelst einer langen, weiten Glasröhre mit einem guten Kühlapparate in Verbindung. Das Erhitzen der Stärke mit Salpetersäure geschieht im Wasserbade, es entwickelt sich reine salpetrige Säure, welche durch den Weingeist geleitet, sich augenblicklich mit dem Aether desselben verbindet und salpetrigsaures Aethyloxyd bildet, was in einem continuirlichen Strahle überdestillirt.

Man erhält eine beträchtliche Ausbeute.

Durch Zusatz von Wasser wird der Aether vom beigemischten Alkohol und durch Stehenlassen über Chlorcalcium vom Wasser befreit. Es ist nöthig, der Verbindungsröhre der Retorte mit der zweihalsigen Flasche eine Länge von zwei bis drei Fufs zu geben und sie während der Entwickelung der salpetrigen Säure mit nassem Papier zu umgeben. Wenn die Erhitzung des Weingeistes nicht sorgfältig vermieden wird, so kommt derselbe, bei einem gewissen Grade der Sättigung mit salpetriger Säure, von selbst in das heftigste Sieden; von diesem Moment an erhält man keinen reinen Salpeteräther mehr.

Der so bereitete reine Aether ist blafsgelb, von höchst angenehmem Geruch nach Aepfeln und Ungarweinen; er siedet bei 16,4° C., sein spec. Gew. ist 0,917 bei 15° C.; mischt

Digitized by Google

sich mit einer weingeistigen Lösung von Kali ohne Bräunung, unter Bildung von salpetrigsaurem Kali und Alkohol. Der gewöhnliche Salpeteräther ist ein Gemenge von Aldehyd mit salpetrigsaurem Aethyloxyd; er siedet bei 21 bis 22° und färbt sich mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat tief dunkelbraun. — Das reine salpetrigsaure Aethyloxyd bringt auf Wasser gegossen, bei schwachem Blasen mit dem Munde, in einigen Sekunden ein gleiches Volumen Wasser zum Gefrieren.

4) *Vortheilhafte Darstellung des Essigäthers.*

Man unterwirft 10 Th. krystallisirtes essigsaures Natron, 15 Th. Schwefelsäurehydrat und 6 Th. Weingeist von 80—85 pCt. der Destillation.

Das Destillat wird in einer tubulirten Retorte so lange mit Kalkhydrat versetzt, als noch saure Reaction bemerkbar ist, sodann ein gleiches Volumen Chlorcalcium hinzugefügt und nach einigen Stunden im Wasserbade rectificirt. Man erhält ein dem Weingeist gleiches Gewicht reinen Essigäther. Die letzten Spuren eines etwaigen Alkoholgehaltes entfernt man durch eine neue Digestion mit Chlorcalcium; nachdem man ihn davon abgegossen hat, rectificirt man ihn zum zweitenmale.

Die Schwefelsäure wird mit dem Alkohol gemischt und nach dem Erkalten auf das fein gepulverte Salz in der Retorte gegossen; man giebt im Anfang wenig, zuletzt ziemlich starkes Feuer, wobei man für eine möglichst gute Abkühlung Sorge trägt. Beigemischter Aether geht im Anfang der Rectification über.

5) *Zur Theorie der Essigbildung.*

Aus Wein, Bier und allen der geistigen Gährung fähigen Flüssigkeiten wurde schon in den frühesten Zeiten Essig bereitet; ein Auszug von gemalztem Getreide, so wie zuk-

Digitized by Google

krige Flüssigkeiten liefern ebenfalls Essig. In diesen letzteren Fällen geht die Bildung des Weingeistes, d. h. die geistige Gährung, der weiteren Verwandlung in Essig voraus. Man beobachtete sehr frühzeitig, dafs hierbei die Temperatur der in Essig übergehenden geistigen Flüssigkeit und mit dem Weingeistgehalt derselben der Säuregehalt des Essigs zunahm und dafs keine Essigbildung statt fand, wenn alle Luft abgeschlossen wurde.

Da aber in den gegohrenen Flüssigkeiten, welche den gewöhnlichen Essig liefern, noch andere Materien enthalten sind, die sich bei Gegenwart von Luft ebenfalls verändern, und die Producte dieser secundären Veränderung gleichzeitig mit denen, welche der Weingeist liefert, auftreten, so machte dies eine wissenschaftliche Erklärung des wahren Vorgangs unmöglich. Man verglich den Essigbildungsprocefs mit der Gährung des Traubensaftes, mit welchem aber die Umänderung des Weins in Essig nichts gemein hat, als dafs sie bei Luftzutritt vor sich geht, ohne dafs man sonst etwas hinzubringt. Daher die Bezeichnung *Essiggährung* von dieser Zeit her.

Diese Ansichten erhielten eine bestimmtere Richtung durch die merkwürdige Entdeckung von J. Davy, welcher gefunden hatte, dafs Platinschwarz in Berührung mit Alkohol, indem er glühend wurde, zur Bildung von Essigsäure Veranlassung gab, und es wurde diese Beobachtung in der Hand von Döbereiner der Schlüssel zur theoretischen Entwickelung der Verwandlung von Alkohol in Essigsäure. Er zeigte, dafs der Alkohol hierbei Sauerstoff aufnimmt, dafs sich neben Wasser und Essigsäure keine Kohlensäure bildet; aus dem Volumen des von einer gewogenen Quantität Alkohols aufgenommenen Sauerstoffgases bewies er, dafs zu 1 At. Alkohol 4 At. Sauerstoff treten, woraus sich nach der bekannten Zusammensetzung der Essigsäure der Schlufs ergab, dafs sich

Digitized by Google

hierbei 1 At. Essigsäure und 3 At. Wasser bilden müssen, nämlich $C_4 H_{12} O_2 + 4O = C_4 H_6 O_3 + 3H_2 O$.

Die Essigbildung auf gewöhnlichem Wege bedarf in Beziehung auf die dabei nothwendige Mitwirkung fremder organischer Materien noch einige Aufklärung, die sich, wie ausdrücklich hervorgehoben werden mufs, lediglich auf die räthselhafte Weise erstreckt, wie sie dazu beitragen, um die Absorption des Sauerstoffs durch den Alkohol einzuleiten und zu begünstigen. Der chemische Procefs selbst ist eine Verbrennung in niederer Temperatur, die man bekanntlich, in sofern sie organische Materien erfahren, *Verwesung* nennt. Reiner oder mit Wasser verdünnter Alkohol säuert sich nämlich an der Luft nicht. In Wein oder Bier oder gegohrenen Flüssigkeiten, welche neben dem Alkohol noch fremde organische Materien enthalten, verschwindet bei Zutritt der Luft, in einer angemessenen Temperatur, der Alkohol und an seiner Stelle findet sich Essigsäure. Die nämliche Verwandlung erleidet der Alkohol, wenn ihm im verdünnten Zustande gewisse organische Materien, Malzextract, Weintrestern, Hefe, Honig, Wein oder schon fertiger Essig zugesetzt werden. Diese Materien nehmen also in gewissem Sinne Antheil an der Essigbildung insofern sie den Alkohol fähig machen, Sauerstoff aufzunehmen; eine Fähigkeit, die er, wie bemerkt, in reinem Zustande nicht besitzt.

Wenn man das Verhalten dieser Materien und alle Erscheinungen ins Auge fafst, so kann man sich über die Rolle, welche sie spielen, nicht täuschen. Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist absolut derselbe Vorgang, wie der Schwefelsäurebildungsprocefs; so wie durch das Stickstoffoxydgas der Sauerstoff der Luft auf die schweflige Säure übergetragen wird, auf eine völlig gleiche Weise verhalten sich diese organischen Substanzen gegen den Weingeist; sie absorbiren Sauerstoffgas und versetzen es in einen Zustand,

Digitized by Google

wo es fähig wird, von dem Alkohol aufgenommen zu werden. Versuche, welche neuerdings von de Saussure *) über das Verhalten gährender Pflanzenstoffe gegen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas bekannt gemacht wurden, entfernen jeden Zweifel über diese Wirkungsweise. Feuchte Dammerde, angefeuchtete Pflanzenstoffe und Saamen, bei einer gewissen Temperatur mit diesen Gasen in Berührung, veranlassen eine Verschwindung beider und zwar genau in dem Raumverhältnifs, wo sie Wasser bilden. Bei Abschlufs des Wasserstoffgases würden lediglich Oxydationsproducte der organischen Materien selbst entstanden seyn. Denkt man sich das Wasserstoffgas durch Weingeistdampf ersetzt, so hat man alle Bedingungen der Essigbildung. Hobelspäne oder Sägespäne von Holz absorbiren an der Luft im feuchten Zustande mit aufserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoffgas; sie verschwinden nach und nach (verwesen) indem sich Kohlensäure und eine im Wasser lösliche Verbindung bildet. Diese Absorbtionsfähigkeit bleibt die nämliche, wenn das Holz mit verdünntem Weingeist befeuchtet ist, aber in diesem Fall tritt der Sauerstoff an den Alkohol und es entsteht Essigsäure.

Fein zertheiltes Platin verhält sich gegen Sauerstoffgas durchaus auf dieselbe Weise; in seinen Poren wird eine dem Volumen nach aufserordentlich grofse Menge verdichtet, ohne dafs hierbei eine eigentliche, den Oxyden analoge Verbindung entsteht, denn dieser Sauerstoff kann unter der Luftpumpe wieder entfernt werden. In den organischen Materien würde dieser Sauerstoff nach und nach an die Elemente derselben treten, in dem Platin bleibt er in diesem eigenthümlichen Zustand unverändert. Wird nun dieses Platin mit Weingeist befeuchtet, so tritt dieser verdichtete Sauerstoff an den Wasserstoff desselben, es entsteht *Aldehyd*, was bei Ueberschufs

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVIII. S. 180.

Digitized by Google

von Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Das Platin fährt fort Sauerstoff anzuziehen und an den Weingeist abzugeben, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Die organischen Materien nehmen aber in der höheren Temperatur bei dem Essigbildungsprocefs und durch den Einflufs des Sauerstoffs neue Formen an, es entstehen in der warmen Flüssigkeit, wie in warmen Mineralquellen, eigenthümliche Vegetationen, ähnlich den sogenannten *Thermalpflanzen*, die sich als sogenannte *Essigmutter* in grofser Menge in Gestalt gelatinöser, weifser Massen, in den Gefäfsen absetzen.

Wein und Bier werden an der Luft nur dann sauer, wenn sie Materien enthalten, die fähig sind Sauerstoff anzuziehen und zurückzuhalten. Der klarste junge Wein setzt bei der Aufbewahrung an einem kühlen Ort (in Kellern) noch mehrere Jahre lang sogenannte *Unterhefe* ab, sie wird gebildet durch die Oxydation gewisser, stickstoffhaltiger Materien, welche in dem Wein gelöst sind. Dieser Wein wird in höherer Temperatur zu Essig, so lange noch die kleinste Spur dieser Sauerstoff absorbirenden Materien darin enthalten ist; völlig abgelagerter Wein verliert aber diese Fähigkeit in demselben Grade, als die Menge derselben abnimmt. Dasselbe findet statt bei dem Bier, was bei gewöhnlicher Temperatur in Fässern gegohren, was die sogenannte *Obergährung* erlitten hat, indem es noch eine reichliche Menge oxydationsfähiger, stickstoffhaltiger Materie enthält. Läfst man aber das Bier bei einer niederen Temperatur, welche die Essigbildung verhindert, in weiten offenen Gefäfsen gähren, eine Gährung, welche 4—6 Wochen dauert, so tritt aller Sauerstoff der Luft an diese stickstoffhaltige Substanz, sie scheidet sich in unauflöslichem Zustande auf dem Boden der Gefäfse als sogenannte *Unterhefe* ab, und sobald diese Abscheidung vollständig erfolgt ist, hat dieses Bier seine Fähigkeit verloren, bei gewöhnlicher Temperatur sauer zu werden *(baierisches Bier)*.

Digitized by Google

Alle frischen Pflanzensäfte oder Pflanzentheile, frische fleischige Früchte verhalten sich gegen den Sauerstoff der Luft wie das fein zertheilte Platin; bei Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol veranlassen und unterhalten sie die Säuerung d. h. die Oxydation des Weingeistes.

Man hat die Wirkung dieser organischen Materien bei dem Essigbildungsprozefs dem Einflufs einer eigenthümlichen Kraft, welche man *katalytische Kraft* genannt hat, zuschreiben wollen, welche Kraft, durch den blofsen Contact mit gewissen Materien hervorgerufen, chemische Verbindungen und Zersetzungen bedingt, ohne dafs diese Materie, wie bei andern chemischen Prozessen, Antheil daran nehmen, allein es kann keine Frage seyn, dafs man die Schwefelsäurebildung ebenfalls zu den sogenannten katalytischen Prozessen gerechnet haben würde, wenn nicht zufällig die Färbung des Stickstoffoxydgases bei Gegenwart von Sauerstoff und die Entfärbung der entstandenen salpetrigen Säure durch schweflige Säure bei Gegenwart von Wasser, die wahre Rolle, die dieses Gas in der That übernimmt, entschleiert hätte.

6) *Ueber Darstellung und Bildung des Mellonkaliums.*

(Art. Mellonkalium in der V. Aufl. von Geiger's Pharmacie.)

Zur Darstellung des Mellonkaliums wird Schwefelcyankalium in einer Porzellanschale in glühenden Flufs gebracht, und so lange Mellon eingetragen, als man noch eine Entwickelung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel bemerkt. Man erhält eine braune, undurchsichtige, glasartige Masse, welche, in heifsem Wasser gelöst, nach dem Erkalten wasserhaltige Krystalle von Mellonkalium liefert. Es kann ferner durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Antimonchlorür und 8 Th. Schwefelcyankalium dargestellt werden, wenn die nach der

Digitized by Google

Entwickelung des Schwefelkohlenstoffs und Schwefels zurückbleibende, geschmolzene Masse mit kochendem Wasser ausgezogen wird.

Das Mellonkalium bildet sich ferner als Nebenproduct bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums; es ist in der Auflösung in geringer, in dem Rückstande in grofser Menge enthalten und kann durch kochendes Wasser aus letzterem ausgezogen werden.

Das Mellonkalium krystallisirt aus Wasser in farblosen, feinen, zu dicken Flocken vereinigten Nadeln; eine concentrirte Auflösung gerinnt zu einem weichen, weifsen Brei; es ist in kaltem Wasser schwerlöslich, die Auflösung ist geschmacklos; es enthält Krystallwasser, was es in höherer Temperatur verliert; es schmilzt alsdann ohne Gewichtsverlust zu einem klaren gelblichen Glase. Die Auflösung des Mellonkaliums fällt Erd- und Metall-Salze.

Erklärung der Bildung des Mellonkaliums. Wenn Schwefelcyankalium mit Mellon zusammengeschmolzen wird, so wird Schwefelcyan ausgetrieben, was in der hohen Temperatur für sich wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt. Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Antimonchlorür mit 4 At. Schwefelcyankalium entstehen 3 At. Chlorkalium, 3 Cl_2 K, 1 At. Antimonsulfür, Sb_2 S_3, 2 At. Schwefelkohlenstoff, 2 CS_2, 1 At. Mellonkalium, C_6N_8K, und 1 At. freier Schwefel.

Beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Schwefel entsteht Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen im Minimo; von letzterem zerlegen sich 4 At. in 4 At. Schwefeleisen, 4 FeS, 2 At. Schwefelkohlenstoff, 2 CS_2, und in 1 At. Mellon, welches von seiner Seite 1 At. Schwefelcyankalium zerlegt in Mellonkalium und freies Schwefelcyan, was in dem Moment seiner Bildung in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt.

Digitized by Google

Untersuchungen über das Salicin und die daraus entstehenden Producte *);

von *R. Piria.*

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Es gibt nur wenige Substanzen in der Chemie, deren Studium die Aufmerksamkeit der Chemiker so wenig auf sich gezogen hätte, als das des Salicins. Man weifs, dafs seit seiner Entdeckung durch Leroux die Herren Pelouze und Gay-Lussac die Resultate der Analyse dieser Materie bekannt gemacht haben und dafs fast gleichzeitig Braconnot einige seiner Eigenschaften beschrieben hat. Ich weifs nicht, ob es der Gegenstand späterer Untersuchungen war.

Die Schwierigkeit, mit welcher das Salicin Verbindungen mit anderen Körpern eingeht, war wahrscheinlich die Ursache der Vergessenheit, in welcher es bis zu der Zeit geblieben ist, in der ich diese Arbeit unternahm. Es liefs in der That ein Körper, dessen Atomgewicht nicht mit Hülfe bestimmter Verbindungen ausgemittelt werden kann, wenig Hoffnung, dafs sein Studium zu wichtigen Resultaten führen würde.

Ich bin dazu gelangt das Salicin mit Bleioxyd zu verbinden und die Analyse dieser Verbindung erlaubte mir die Formel des Salicins, sowohl im freien wie im verbundenen Zustande festzustellen. Dieser erste Schritt ermuthigte mich meine Untersuchungen auf dem Felde fortzusetzen, das ich im Anfange zwar für unfruchtbar hielt, welches ich aber bald

*) Wir beeilen uns von dieser wichtigen Arbeit, wovon wir (Annal. Bd. XXIX. S. 300.) schon eine vorläufige Mittheilung gemeht haben, die Details sammt den Zahlenresultaten nachzutragen.

D. Red.

Digitized by Google

als sehr reich an neuen und interessanten Resultaten erkannte. Ich schmeichle mir nicht, dafs diese Arbeit die Kenntnifs des Salicins vollständig macht, ich bin im Gegentheil überzeugt, dafs dieser Gegenstand noch lange nicht erschöpft ist. Das umständliche und kostbare Verfahren, von dem ich Gebrauch machen mufste zur Darstellung des Salicylwasserstoffs, aus dem man die interessantesten hier abgehandelten Verbindungen erhält, hat mich verhindert, gröfsere Massen der Producte zu bereiten, so dafs ich nicht von jedem eine so vollkommene Untersuchung liefern konnte, als ich diefs nach der Wichtigkeit des Gegenstandes gewünscht hätte.

Ich kann hier nicht mit Stillschweigen übergehen, wie sehr ich der Güte des Hrn. Dumas verpflichtet bin, der mir erlaubt hat, diese lange Arbeit in seinem Laboratorium auszuführen, indem er mich mit seinem gütigen Rathe unterstützte.

Salicin im freien Zustande.

Das Salicin ist weifs, schuppig krystallisirt, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, schmelzbar über 100°; es enthält keinen Stickstoff und verliert bei einer Temperatur von 200° kein Wasser. Schwefelsäure färbt es schön intensiv roth; die Einwirkung verdünnter Säuren, oxydirender Körper, Chlor etc. wird ausführlich weiter unten beschrieben werden.

Die Analysen, welche ich mit dem Salicin angestellt habe, stimmen so gut man es verlangen kann, mit der der Hrn. Pelouze und J. Gay-Lussac überein. Die Zahlenresultate sind folgende:

	I.	II.	III.
Salicin . .	0,406	— 0,371	— 0,276
Wasser . .	0,233	— 0,214	— 0,160
Kohlensäure	0,817	— 0,738	— 0,554.

Digitized by Google

Hiernach enthalten 100 Th. Salicin: *)

	I.	II.	III.	Pelouze u. Gay-L.
Kohlenstoff	55,68	55,04	55,54	55,49
Wasserstoff	6,36	6,39	6,43	6,38
Sauerstoff	37,96	38,57	38,03	38,13
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Ich gehe nun unmittelbar zur Beschreibung der Producte über, welche aus der Einwirkung verschiedener Körper auf das Salicin hervorgehen; zuerst werde ich die Verbindungen abhandeln, welche immer entstehen, wenn man Salicin dem Einflufs eines oxydirenden Körpers unter eigenthümlichen Bedingungen unterwirft, da ihre Geschichte von der des Salicins gänzlich unabhängig ist.

Einwirkung oxydirender Körper.

Die Einwirkung, welche einige oxydirende Substanzen auf das Salicin ausüben, gehört ohne Widerrede zu den merkwürdigsten, welche uns die Chemie darbietet. Die Untersuchung dieser Producte hat mich zu ganz unerwarteten Resultaten geführt.

Man weifs aus den Versuchen von Döbereiner **) über die Bildung der Ameisensäure, dafs das Salicin, so wie eine grofse Zahl bekannter organischer Materien, Ameisensäure und Kohlensäure liefert, wenn man es mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Ich habe dasselbe Resultat erhalten. Wenn man aber ein Gemenge von saurem chromsaurem Kali mit Schwefelsäure als oxydirendes Agens anwendet, so erhält man aufser Kohlen- und Ameisensäure, wie in dem vorhergehenden Falle, noch eine andere sehr merkwürdige Materie, die grofse Aehnlichkeit mit den ätherischen Oelen besitzt. Ich werde diesen Körper *Salicylwasserstoff* nennen, um die Analogie zu bezeichnen, die zwischen

*) Die analytischen Resultate der Herren Otto, Erdmann u. Marchand und Mulder siehe Annal. Bd. XXIX. S. 294. u. s. f. D. Red.

**) Annal. d. Pharm. Bd. III. S. 141.

Digitized by Google

ihm und dem Bittermandelöl besteht, welches nach den schönen Untersuchungen von Liebig und Wöhler die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals ist. Wir werden sehen, dafs sich der Salicylwasserstoff gegen die meisten Körper genau auf dieselbe Weise verhält und ich wurde hierdurch veranlafst seine Zusammensetzung auf analoge Weise zu betrachten.

Salicyl. So bezeichne ich einen bis jetzt im freien Zustande unbekannten Körper, der in seinen Verbindungen die Rolle eines einfachen spielt. Wie das Benzoyl bildet er mit Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom und aufserdem mit den Metallen bestimmte Verbindungen.

Das Salicyl hat die Formel $C_{14}\ H_{10}\ O_4$ und seine Verbindungen entsprechen alle einem Aequivalent Salicyl, verbunden mit einem Aeq. eines anderen Körpers.

Von dem Benzoyl, dessen Formel $C_{14}\ H_{10}\ O_2$ ist, unterscheidet es sich nur durch den Sauerstoffgehalt. Man könnte demnach das Salicyl als ein höheres Oxyd des Benzoyls oder auch beide Radicale als zwei verschiedene Oxydationsstufen eines Kohlenwasserstoffs, von der Formel $C_{14}\ H_{10}$ betrachten.

Man weifs, dafs Herr Dumas vor einigen Jahren eine Hypothese aufgestellt hat, nach welcher das Benzoyl und die wasserfreie Benzoesäure als zwei Oxyde dieses hypothetischen Kohlenwasserstoffs betrachtet werden, welchen er *Benzogen* nannte. Das Salicyl und die Salicylsäure würden zwei andere Oxyde des Benzogens seyn. Letzteres bildet folglich nach dieser Hypothese vier verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff; es läfst sich in dieser Hinsicht mit den am besten untersuchten einfachen Körpern vergleichen. Die Reihe dieser Verbindungen würde folgende seyn:

$C_{14}\ H_{10} + O_2 =$ Benzoyl.

$C_{14}\ H_{10} + O_3 =$ wasserfreie Benzoesäure.

Digitized by Google

$C_{14}\ H_{10} + O_4$ = Salicyl.
$C_{14}\ H_{10} + O_5$ = wasserfreie Salicylsäure.

Salicylwasserstoff. Der rohe Salicylwasserstoff bildet ein mehr oder weniger intensiv roth gefärbtes Oel; sein aromatischer und angenehmer Geruch hat einige Aehnlichkeit mit dem der bitteren Mandeln; eine einzige Destillation reicht hin, ihm seine Farbe zu nehmen. Das destillirte Oel ist vollkommen farblos; an der Luft oder auch in schlecht verschlossenen Flaschen wird es wieder roth. Es werden übrigens, die Farbe ausgenommen, die übrigen Eigenschaften des Oels durch Luftzutritt nicht geändert; der Geschmack ist brennend aromatisch wie der von ätherischen Oelen.

Wasser löst ihn in nicht unbeträchtlicher Menge und die wässrige Auflösung besitzt den Geruch und Geschmack des Oeles selbst. Es ist ohne Einwirkung auf Lacmuspapier; mit Eisenoxydsalzen bringt es eine intensive violette Farbe hervor, die bei Luftausschluſs sich nicht verändert; an der Luft oder durch eine Säure wird sie schmutzig gelb. Die Salze von Eisenoxydul und jedem anderen Metall haben auf die wässerige Auflösung des Salicylwasserstoffs keine Einwirkung.

Alkohol und Aether lösen den Salicylwasserstoff in allen Verhältnissen; Wasser schlägt es daraus nieder. Sein spec. Gew. ist 1,1731 bei 13°,5; es kocht bei 196°,5 bei 0,m760 Barom.

Kohlensaure Alkalien werden, selbst in der Kälte davon zersetzt. Bei gelinder Wärme geht die Zersetzung sehr leicht vor sich; das Oel ist bald aufgelöst und die Kohlensäure entwickelt sich. Aetzende Alkalien verbinden sich mit Salicylwasserstoff unter Wärmeentwickelung; wenn die alkalische Flüssigkeit hinreichend concentrirt war, scheidet sich die Verbindung daraus ab.

Digitized by Google

Chlor und Brom verwandeln den Salicylwasserstoff, unter bedeutender Temperaturerhöhung und Entwickelung von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, vollständig in Chlor- oder Brom-Salicyl. Jod löst sich ohne weitere Einwirkung darin auf.

Concentrirte Salpetersäure greift ihn lebhaft an und verwandelt ihn zuerst in einen gelben stickstoffhaltigen Körper, *Nitrosalicid*, und dann in eine Säure, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Kohlenstickstoffsäure besitzt. Beide Producte werden später beschrieben.

Die von mir zur Darstellung des Salicylwasserstoffs als die vortheilhafteste erkannte Methode ist die folgende: Man löst 4 Th. saures chromsaures Kali in hinreichendem Wasser auf und setzt 3 Th. gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure zu. Anderseits erhitzt man das Salicin, welches man anwenden will, mit dem 6fachen Gewicht Wasser in einer tubulirten Retorte, welche mit einer mit kaltem Wasser umgebenen Vorlage versehen ist. Ist alles Salicin aufgelöst und die Auflösung dem Siedpunkte nahe, so gießt man durch den Tubus in kleinen Portionen die Auflösung des chromsauren Kalis und der Schwefelsäure ein. Bei jedem Zusatz tritt eine lebhafte Reaction ein; das Gemenge färbt sich grün durch Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd; gleichzeitig geht ein milchiges Wasser über, welches den Salicylwasserstoff suspendirt enthält. Letzterer läßt sich dann, nach dem Absezzen, mittelst einer Pipette wegnehmen.

Bevor ich in die, die Zusammensetzung des Salicylwasserstoffs betreffenden Details eingehe, werde ich noch einen Moment bei den seine Bildung begleitenden Umständen verweilen.

Sogleich in die Augen fallend ist die sonderbare Abweichung, die man unter den Producten bemerkt, welche das Salicin unter dem Einfluſs verschiedener oxydirender Körper

Digitized by Google

liefert. Wie schon erwähnt erhält man, bei Behandlung mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure nur Kohlensäure und Ameisensäure; dasselbe ist der Fall mit einem Gemenge von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure; substituirt man den beiden Hyperoxyden saures chromsaures Kali, so sind die Producte der Reaction ganz anders.

Eine aufmerksame Untersuchung der Bedingungen, welchen das Salicin in beiden Fällen unterliegt, führt natürlich zu der Frage, ob die Gegenwart oder Abwesenheit von freier Säure die Ursache seyn könne, welche die Natur der auftretenden Producte modificirt. Behandelt man in der That Salicin mit einer Auflösung von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so bildet sich, indem alle Elemente der Reaction in derselben Flüssigkeit sich aufgelöst befinden, in dem Maafse als das chromsaure Salz zersetzt wird, Kali und Chromoxyd, die, bei den angegebenen Verhältnissen, sich in hinreichender Menge vorfinden, um die Schwefelsäure zu neutralisiren. Es entsteht daraus folglich schwefelsaures Kali und schwefelsaures Chromoxyd, die ohne Einwirkung auf die organische Materie sind, und der im Entstehungsmoment freiwerdende Sauerstoff kann als das einzige die Reaction bewirkende Element betrachtet werden. In dem Falle dagegen, wo sich das Salicin unter dem Einflufs der Hyperoxyde und Schwefelsäure oxydirt, begreift man leicht, dafs wegen der Unlöslichkeit des angewendeten Hyperoxyds, die Reaction so zu sagen nicht augenblicklich eintreten kann und das Salicin ist während der ganzen Dauer des Versuchs der gleichzeitigen Einwirkung von freiwerdendem Sauerstoff und freier Säure ausgesetzt, welche, wie ich zu zeigen Gelegenheit haben werde, es in *Saliretin* und in Zucker umwandelt. Diese Zersetzungsproducte des Salicins geben, indem sie sich ihrerseits oxydiren, Kohlensäure und Ameisensäure. Man kann sich so diese Verschiedenheit in der Einwirkung erklären, wenn man

Digitized by Google

annimmt, dafs sich in dem ersteren Falle das Salicin, in dem anderen aber das *Saliretin* und der *Zucker* oxydiren.

Die Erfahrungen, die mich in diesem Schlusse unterstützen, sind: 1) die Einwirkung der freien Säuren auf das Salicin; 2) habe ich mich überzeugt, dafs das Saliretin bei Behandlung mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht die geringste Spur Salicylwasserstoff liefert; 3) wenn man ein Gemenge von Salicin, saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wie bei der Bereitung des Oels, destillirt, nur mit der Aenderung, dafs man mehr Säure nimmt, als zur Bildung neutraler Verbindungen mit den Zersetzungsproducten des chromsauren Kali's nöthig ist, so erhält man kaum einige Spuren von Salicylwasserstoff und bisweilen gar nichts. Gleichzeitig bemerkt man das gebildete Saliretin auf der Flüssigkeit schwimmen. Von diesem Zeitpunkte an ist es unmöglich, die geringste Quantität des Productes zu erhalten.

Der Salicylwasserstoff ist, wie sich schon aus seinem Namen ergibt, so zusammengesetzt, dafs man ihn als eine Verbindung von Salicyl mit einem Aeq. Wasserstoff betrachten kann. Ist die Zusammensetzung des Salicyls $= C_{14} H_{10} O_4$, so wird die der Wasserstoffverbindung $= C_{14} H_{12} O_4$. Ich habe 4 Analysen durch Verbrennung der vollkommen wasserfreien Materie mit Kupferoxyd angestellt. Um sie in diesem Zustand zu erhalten, wurde sie zuerst über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen, dann destillirt und als ohngefähr die Hälfte übergegangen war, die andere Hälfte für sich aufgefangen. Mit letzterem wurden die folgenden Analysen ausgeführt:

	I.	II.	III.	IV.
Salicylwasserstoff	0,445	0,474	0,400	0,361
Wasser . . .	0,195	0,209	0,180	0,165
Kohlensäure . .	1,117	1,185	„	0,906.

Digitized by Google

Diefs gibt in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	69,45	69,11	—	69,44
Wasserstoff . .	4,86	4,89	4,88	5,07
Sauerstoff . . .	25,69	26,00	—	25,49
	100,00	100,00		100,00

entsprechend folgender theoretischer Zusammensetzung:

14 At. Kohlenstoff . .	1070,16	69,26
12 — Wasserstoff . .	74,83	4,84
4 — Sauerstoff . .	400,00	25,90
	1545,04	100,00.

Hiernach ist der Salicylwasserstoff mit der wasserhaltigen Benzoesäure isomer. Um zu wissen, ob diese beiden Körper in Dampfform eine verschiedene Verdichtung besäfsen, bestimmte ich die Dichtigkeit des Dampfes nach dem Verfahren des Hrn. Dumas.

Uebergewicht des Ballons voll Dampf über den voll Luft	0,421 Gr.
Capacität des Ballons in Cub. Cent.	233
Temperatur des Quecksilberthermometers 230° C., entsprechend	225°
des Lufthermometers	
Lufttemperatur	13°
Barometerstand	0,764 mm
Zurückgebliebene Luft	0,0

Dichtigkeit des Dampfes = 4,276.

Die von den Herren Dumas und Mitscherlich ihrerseits für den Dampf der wasserhaltigen Benzoesäure gefundene Dichtigkeit ist genau dieselbe, wie ich sie für den Salicylwasserstoff gefunden habe. Jedes Volum Dampf des letzteren enthält also:

Digitized by Google

$3\frac{1}{2}$ Vol. Kohlenstoffdampf	=	2,9512
3 — Wasserstoff	=	0,2064
1 — Sauerstoff	=	1,1026
1 Vol. Salicylwasserstoff	=	4,2602

gerade wie die krystallisirte Benzoesäure.

Die Chemie bietet nur wenige Fälle einer so vollkommenen Isomerie dar, wo zwei gänzlich verschiedene Materien neben derselben Elementarzusammensetzung auch dasselbe Atomgewicht und eine gleiche Verdichtung ihrer Elemente im Gaszustand haben. Wir werden auch noch sehen, dafs die durch Vereinigung des Salicylwasserstoffs mit Basen entstehenden Verbindungen dieselbe Zusammensetzung haben wie die entsprechenden als wasserfrei angenommenen benzoesauren Salze.

Man weifs, dafs die Benzoesäure, nach einer von den Chemikern beinahe durchgehends angenommenen Theorie, als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals, des Benzoyls betrachtet wird. Diese Betrachtungsweise der molecularen Anordnung ihrer Elemente stimmt wunderbar mit der Gesammtheit ihrer Reactionen überein und erklärt die merkwürdige Stabilität, welche dieser Körper bei dem Einflusse der mächtigsten Agentien besitzt. Der Salicylwasserstoff dagegen erleidet von Seiten vieler Körper eine tiefe Veränderung, woraus neue Verbindungen entspringen, die aber ihrer Zusammensetzung nach in einfacher Beziehung zu dem Salicylwasserstoff stehen.

Letzterer geht mit anderen Körpern keine directe Verbindung ein. Chlor, Brom und Metalloxyde entziehen ihm, bei ihrer Einwirkung ein Aequivalent Wasserstoff und ein Aeq. Chlor, Brom oder Metall tritt an seine Stelle. In dem Salicylwasserstoff ist folglich ein Aeq. Wasserstoff vorhanden, welches durch ein Aeq. eines anderen Körpers vertreten wer-

Digitized by Google

den kann, neben einem anderen Antheil, der immer unveränderlich bleibt in eine Menge von Verbindungen mit eingeht.

Letzteres habe ich als ein dem Benzoyl oder vielmehr dem Cyan analoges Radical betrachtet und ihm, um seinen Ursprung anzudeuten, den Namen *Salicyl* gegeben.

Der Salicylwasserstoff würde also eine Verbindung des Salicyls mit einem Aeq. Wasserstoff seyn und die Formel $C_{14} H_{10} O_4 + H_2$ haben, es ist dieser Körper, wie die Blausäure, eine wirkliche Wasserstoffsäure mit zusammengesetztem Radical. Metalloxyde verhalten sich damit genau auf dieselbe Weise. Es verbindet sich ein Aeq. Wasserstoff der Verbindung mit dem Sauerstoff des Oxyds, wodurch ein Salicylmetall entsteht. Man begreift nun, warum die Isomerie der Benzoesäure mit dem Salicylwasserstoff in allen ihren Salzverbindungen sich verfolgen läfst, oder mit anderen Worten, warum die wasserfreien benzoesauren Salze mit den entsprechenden Salicylmetallen isomer sind, da $C_{14} H_{10} O_3 + MO = C_{14} H_{10} O_4 + M$.

Es geht hieraus hervor, dafs sich der Salicylwasserstoff zur wasserhaltigen Benzoesäure gerade so verhält, wie die Kleesäure $C_2 H_4 + H_2$, nach der Ansicht von Dulong, zu demselben Körper nach der gegenwärtigen Ansicht, $C_2 O_3 + H_2 O$.

Salicylmetalle.

Salicylkalium. Man verschafft sich diese Verbindung mit der gröfsten Leichtigkeit, wenn man Salicylwasserstoff mit einer sehr concentrirten Kalilauge, von ohngefähr 45° B. mischt. Durch Umrühren des Gemenges mit einem Glasstabe gesteht das Oel zu einer gelben krystallinischen, von der überschüssigen alkalischen Flüssigkeit sich abscheidenden Masse. Man preſst sie rasch zwischen doppeltem Fliefspapier und löst sie in wenig heifsem, wasserfreien Alkohol, wo beim Erkalten das

Digitized by Google

Salicylkalium in quadratischen Tafeln von grofser Regelmässigkeit krystallisirt. Es ist schön goldgelb, fettig anzufühlen, leicht löslich in Wasser und Alkohol; von alkalischer Reaction. Wenn es ganz trocken ist, so verändert es sich nicht an der Luft; im feuchten Zustande bedeckt es sich aber schon nach einigen Minuten mit zuerst grünen, später schwarzen Flecken. Diese Veränderung theilt sich bald der ganzen Masse mit, die endlich schwarz wie Kienrufs wird. Ich werde später auf die Natur dieser Veränderungen zurückkommen.

Kohlensäure verändert weder das trockene noch das feuchte Salicylkalium. Aber die meisten anderen Säuren zersetzen es unter Abscheidung von Salicylwasserstoff. Seine wässrige Auflösung wird durch Eisenoxydsalze dunkel violett gefärbt, ohne Niederschlag. Von Blei-, Silber-, Quecksilber-Oxyd und Oxydul-, Mangan- und Baryt-Salzen u. s. w. wird es gelb gefällt.

Das Salicylkalium enthält eine gewisse Quantität Krystallwasser, wovon man es ohne theilweise Zersetzung nicht befreien kann. Das sich beim Erhitzen des Salicylkaliums entwickelnde Wasser ist immer von etwas Salicylwasserstoff begleitet. Dieser Umstand verhinderte die genaue Bestimmung seines Krystallwassergehaltes.

Das Salicylkalium mufs im wasserfreien Zustande aus 1 Aeq. Salicyl und 1 Aeq. Metall bestehen, man erhält in der That, durch doppelte Zersetzung, unlösliche Salicylmetalle von dieser Zusammensetzung; die überstehende Flüssigkeit ist neutral.

Salicylammonium. Bringt man Salicylwasserstoff mit concentrirtem Ammoniak in Berührung, so gesteht alles zu einer schön gelben, krystallinischen, wenig in Wasser löslichen Masse. Mit gasförmigem Ammoniak treten dieselben Erscheinungen ein; in diesem Fall bildet das Salicylammonium gelbe Nadeln. Diese Verbindung zersetzt sich, im leeren Raume

Digitized by Google

und selbst an freier Luft sehr rasch; indem sich Ammoniak entwickelt und das Oel frei wird. Aus diesem Grunde habe ich ihre Zusammensetzung nicht durch die directe Analyse ausgemittelt; man kann sie aber aus dem, von einem bekannten Gewicht des Oeles absorbirten, Volum des Ammoniakgases ableiten.

Salicylbarium. Man erhält dieses Salz als krystallinisches, schön gelbes Pulver, wenn man eine Auflösung von Chlorbarium mit einer concentrirten Auflösung von Salicylkalium mischt. Ein anderes Verfahren besteht darin, eine Auflösung von Baryt in der Hitze mit Salicylwasserstoff zu sättigen, wo das Salicylbarium beim Erkalten der Flüssigkeit in gelben Nadeln krystallisirt. Es ist in Wasser, besonders in kaltem, nur wenig löslich.

0,522 Salicylbarium gaben 0,292 schwefelsauren Baryt. Anderseits erhielt man von 0,650 beim Verbrennen 0,200 Wasser und 0,898 Kohlensäure.

Das Salz besteht hiernach aus:

		berechnet	gefunden
14 At. Kohlenstoff . .	1070,16	— 40,93	— 41,15 *)
14 — Wasserstoff . .	87,36	— 3,34	— 3,41
6 — Sauerstoff . . .	600,00	— 22,96	— 22,57
1 — Barium	856,88	— 32,77	— 32,87
	2614,40	— 100,00	— 100,00.

Nach dieser Zusammensetzung enthielte das Salicylbarium 2 At. Krystallwasser. Um mich davon auf directem Wege zu überzeugen, bestimmte ich den Verlust, welchen das Salz erleidet, wenn man es in einem trockenen Luftstrom in dem Liebig'schen Trockenapparat auf 160° erhitzt.

*) Die bei der Analyse erhaltene Menge des Kohlenstoffs beträgt nur 38,22; man mufs aber hierzu die von dem Baryt zurückgehaltene Quantität rechnen, welche = 2,23 ist; der ganze Gehalt ist also = 41,16.

Digitized by Google

1,237 Salicylbarium verloren 0,110. Dieſs giebt in 100 Theilen:

			Theorie.	Analyse.
$C_{14}\ H_{10}\ O_4$ + Ba	=	2389,44	— 91,4	— 91,2
2 Aq.	=	224,96	— 8,6	— 8,8
		2614,40	— 100,0	— 100,0.

Salicylkupfer. Am besten erhält man diese Verbindung durch Schütteln von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat mit einem Ueberschuſs einer Auflösung von Salicylwasserstoff. So wie das Kupferoxydhydrat in die Auflösung kommt, verändert es seine Farbe und wird schön grasgrün. Man wäscht die Verbindung auf einem Filtrum mit etwas Alkohol aus und trocknet sie im Wasserbade. Sie bildet dann ein sehr leichtes, grünes Pulver, nach Kupfer und kaum merklich aromatisch schmeckend, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Luftzutritt entwickeln sich reichliche weiſse Dämpfe, wovon ein Theil, bei seiner Verdichtung auf den kälteren Theilen der Materie, ein krystallinisches aus sehr kleinen regenbogenfarbig schimmernden Schüppchen bestehendes Sublimat bildet.

I. 0,326 von einer ersten Bereitung hinterlieſsen 0,082 Kupferoxyd.

0,466 gaben 0,146 Wasser und 0,939 Kohlensäure.

II. 0,310 von einer zweiten Bereitung hinterlieſsen 0,079 Kupferoxyd.

0,466 gaben 0,144 Wasser und 0,925 Kohlensäure.

Diese Zahlen führen zu der folgenden Formel:

		Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
14 At. Kohlenstoff	1070,16	— 55,50	— 55,75	— 54,94
10 — Wasserstoff	62,40	— 3,24	— 3,47	— 3,42
4 — Sauerstoff	400,00	— 20,70	— 20,70	— 21,30
1 — Kupfer	395,70	— 20,52	— 20,08	— 20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Salicylsäure oder Salicyloxyd.

Die einzige Methode, nach welcher ich diesen Körper erhalten konnte, besteht darin, den Salicylwasserstoff mit einem Ueberschufs von Kali zu erhitzen. Das Gemenge wird im Anfange rothbraun, bald hernach entfärbt es sich aber fast gänzlich. Gleichzeitig entwickelt sich viel Wasserstoffgas, gerade wie aus dem Benzoylwasserstoff bei gleicher Behandlung. Wenn die Wasserstoffentwickelung aufgehört hat, nimmt man die Masse vom Feuer, löst sie in Wasser und setzt Salzsäure bis zu einem geringen Ueberschufs zu. Die Salicylsäure schlägt sich sogleich in krystallinischen Häufchen von dem Ansehen der Benzoesäure nieder. Durch Auflösen in heifsem Wasser und Erkalten erhält man sie vollkommen weifs und krystallisirt.

Die Salicylsäure ist wenig löslich in kaltem, viel leichter löslich in heifsem Wasser und noch mehr in Alkohol und Aether. Sie ist ohne Zersetzung flüchtig und leicht sublimirbar in langen, der sublimirten Benzoesäure sehr ähnlichen, Nadeln. Sie hat einen etwas süfslichen, den Schlund reizenden Geschmack; röthet stark Lacmus und zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Kälte nicht verändert; beim Erhitzen schwärzt sich das Gemenge unter Entweichen von schwefliger Säure.

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, von starker Dampfentwickelung begleitet. Die anfänglich stark gelb gefärbte Flüssigkeit, wird nach kurzer Zeit blafsgelb und zur Syrupconsistenz verdampft fast farblos. In der Ruhe setzen sich daraus kleine, gelbe, sehr bitter schmeckende Krystalle ab. Ihre wässrige Auflösung war intensiver gefärbt, als die feste Materie selbst. Dieses Zersetzungsproduct der Salicylsäure durch Salpetersäure schien mir mit der Säure identisch zu seyn, die bei gleicher Be-

Digitized by Google

handlung dez Salicylwasserstoffs entsteht, ich bin aber hierüber nicht in Gewifsheit. Die geringe Menge von Materie, die ich hatte, erlaubte mir nicht es zu entscheiden.

Die Salicylsäure enthält 1 At. Wasser, was durch Basen abgeschieden wird. Ihre Formel ist folglich $C_{14}\ H_{10}\ O_5 + H_2O$. Die Resultate der Analyse sind:

I. 0,307 krystallisirte Säure gaben 0,122 Wasser und 0,678 Kohlensäure.

II. 0,350 gaben 0,140 Wasser und 0,775 Kohlensäure.

Diefs macht in 100 Th.:

		Theorie.	Versuch.	
			I.	II.
14 At. Kohlenstoff	1070,16 —	61,32 —	61,10 —	61,27
12 — Wasserstoff	74,88 —	4,29 —	4,41 —	4,43
6 — Sauerstoff	600,00 —	34,39 —	34,43 —	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00.

Ich habe das salicylsaure Silberoxyd dargestellt durch Digestion von Salicylsäure mit Ammoniak in der Siedhitze; nach Verjagung alles überschüssigen Ammoniaks wurde die Flüssigkeit mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefällt; der Niederschlag bildete ein weifses unlösliches Pulver. Die analytischen Resultate sind:

0,420 salicylsaures Silberoxyd gaben 0,079 Wasser und 0,530 Kohlensäure.

0,307 hinterliefsen 0,133 metallisches Silber.

Diefs führt zu folgender Zusammensetzung:

		Theorie.	Analyse.
14 At. Kohlenstoff	1070,16 —	34,70 —	34,91
10 — Wasserstoff	62,40 —	2,02 —	2,09
5 — Sauerstoff	500,00 —	16,22 —	16,43
1 — Silberoxyd	1451,61 —	47,06 —	46,57
	3084,17 —	100,00 —	100,00.

Digitized by Google

Veränderung des feuchten Salicylkaliums an der Luft. Melansäure.

Ich habe früher erwähnt, dafs das etwas feuchte Salicylkalium sich an der Luft schnell mit zuerst grünen, dann endlich ganz schwarz werdenden Flecken überzieht. Nach 3—4 Tagen ist die ganze Masse schwarz geworden. Macht man den Versuch in einem mit Sauerstoff gefüllten Cylinder, so sieht man das Quecksilber, in dem Maafse als die Reaction vor sich geht, steigen; endlich verschwindet aller Sauerstoff, ohne dafs sich ein anderes Gas bildet. In einem sauerstofffreien Gase geht diese Umwandlung nicht vor sich, ebenso wenn das Gas und die Materie ganz trocken sind. Damit die Reaction eintritt ist es nöthig von Zeit zu Zeit die Masse mit einigen Tropfen Wasser zu befeuchten.

Wenn die Veränderung beendigt ist, besitzt die Materie das Aussehen einer kohligen Masse. Bei wiederholtem Behandeln mit Wasser bleibt ein schwarzes, kienrufsähnliches Pulver, welches geschmacklos, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, Aether und ätzenden Alkalien ist.

Säuren schlagen aus der alkalischen Auflösung die Materie unverändert wieder nieder. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen; verbrennt, auf einem Platinblech, ohne Flamme und ohne Rückstand. Ich nenne diese Materie, ihrer Farbe wegen, *Melansäure*.

Das melansaure Silberoxyd erhielt ich durch Digestion von überschüssiger Säure mit Ammoniak und Fällen der ammoniakalischen Auflösung mit neutralem salpetersauren Silberoxyd als einen schwarzen schweren Absatz. Bei seiner Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

0,500 gaben **0,088** Wasser und **0,500** Kohlensäure.

0,200 hinterliefsen **0,096** Silber.

Die hiernach berechnete Zusammensetzung des melansau-

Digitized by Google

sauren Silberoxyds entspricht der Formel $C_{10} H_8 O_5 + AgO$, nämlich:

		Theorie	Versuch
10 At. Kohlenstoff . . .	764,40	— 27,63	— 27,67
8 — Wasserstoff . . .	49,92	— 1,71	— 1,95
5 — Sauerstoff . . .	500,00	— 18,18	— 18,82
1 — Silberoxyd . . .	1451,61	— 52,48	— 51,56
	2765,93	— 100,00	— 100,00.

Die freie Säure gab, von:

I. 0,350 Materie 0,127 Wasser und 0,722 Kohlensäure.

II. 0,325 — 0,674 Kohlensäure.

Diefs entspricht in 100 Th.:

		Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
10 At. Kohlenstoff	764,40	— 58,16	— 57,08	— 57,40
8 — Wasserstoff	49,92	— 3,80	— 4,01	— „
5 — Sauerstoff	500,00	— 38,04	— 38,91	— „
	1314,32	— 100,00	— 100,00.	

Um auszumitteln, was aus den anderen Elementen des Salicylkaliums geworden sey, untersuchte ich die bei der Behandlung der kohligen Masse mit Wasser erhaltene Auflösung.

Sie war vollkommen neutral und hinterliefs beim Verdampfen einen zerfliefslichen, ganz weifsen Salzrückstand, der, auf dem Platinblech verbrannt, kohlensaures Kali gab. Die Auflösung wurde weder durch Kalk- und Baryt-Salze noch durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Salpetersaures Silberoxyd und -Quecksilberoxydul gaben damit einen reichlichen weifsen Niederschlag. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs sie essigsaures Kali enthielt. Zur Beseitigung von jeder Ungewifsheit mischte ich einen Theil dieser Auflösung mit etwas überschüssiger Schwefelsäure. Das Gemenge wurde bis auf ohngefähr $\frac{4}{5}$ destillirt; das Destillat roch schwach nach Essig; man setzte Barythydrat hinzu, entfernte den über-

Digitized by Google

schüssigen Baryt durch einen Strom von Kohlensäure und verdampfte die Auflösung, nachdem sie einige Minuten gekocht hatte. Es blieb eine Salzmasse zurück, welche alle Eigenschaften des essigsauren Baryts hatte. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure entwickelten sich daraus reichliche Dämpfe von Schwefelsäure.

Nach dem Vorhergehenden bildet sich also bei der Veränderung des Salicylkaliums an der Luft Melansäure und essigsaures Kali. Anderseits geht daraus hervor, da sich gerade soviel Essigsäure bildet, um mit dem Kali ein neutrales Salz zu bilden, dafs sich auf jedes Atom Salicylkalium ein Atom Essigsäure erzeugt. Wenn man zu einem Atom Salicylkalium 3 At. Sauerstoff rechnet und die Elemente von 2 Atomen Wasser, so hat man ein At. Melansäure und ein At. essigsaures Kali. Nachstehende Gleichung versinnlicht diese Reaction

$$C_{14}H_{10}O_4+K+O_3+H_4O_2=C_{10}H_8O_5+(C_4H_6O_3+KO.)$$

Chlorsalicyl.

Läfst man bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von Chlorgas durch Salicylwasserstoff streichen, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, begleitet von reichlicher Salzsäureentwickelung. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark und wird gelblich. Erkältet man die Flüssigkeit, nachdem sich keine Salzsäure mehr entwickelt, so gesteht Alles zu einer etwas gelblichen krystallinischen Masse, aus der man beim Auflösen in Alkohol vollkommen reines und farbloses Chlorsalicyl in rechtwinklichen, perlmutterglänzenden Tafeln erhält.

Das Chlorsalicyl ist in Wasser und Säuren unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und fixen Alkalien, in letzteren mit stark gelber Färbung; Säuren schlagen daraus das Chlorsalicyl unverändert nieder. In dieser Beziehung weicht es von dem Chlorbenzoyl ganz ab, das sich, unter gleichen Umständen, unmittelbar in Benzoesäure verwandelt. Auch

Digitized by Google

durch lange fortgesetztes Kochen des Chlorsalicyls mit einer sehr concentrirten Kaliauflösung wird es nicht zersetzt, denn wenn man in diese Auflösung reine Salpetersäure giefst, so schlägt sich Chlorsalicyl nieder und in der Flüssigkeit findet man, durch Zusätz von salpetersaurem Silberoxyd, kein Chlorkalium.

Auf einem Platinblech erhitzt, schmilzt das Chlorsalicyl zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich. Beim Entzünden seines Dampfes verbrennt es mit einer an den Rändern grünen Flamme. In verschlossenen Gefäfsen verflüchtigt es sich fast ohne Rückstand und verdichtet sich an den kälteren Stellen zu einem weifsen, aus langen Nadeln bestehenden Sublimat. Schwefelsäure löst das Chlorsalicyl in der Kälte, Wasser schlägt es daraus wieder nieder. Es hat einen pfefferartigen Geschmack und einen ganz eigenthümlichen unangenehmen Geruch.

Die Resultate der Analyse dieses Körpers sind folgende:

I. 0,456 gaben 0,133 Wasser und 0,892 Kohlensäure.
II. 0,500 „ 0,156 „ „ 0,872 „
III. 0,400 „ 0,116 „ „ 0,778 „

Um das Chlor zu bestimmen, wurde das Chlorsalicyl zersetzt, indem man seinen Dampf über eine zum Rothglühen erhitzte Schichte von Kalk leitete.

I. 0,645 gaben 0,591 Chlorsilber.
II. 0,600 „ 0,536 „

Diese Resultate entsprechen folgender theoretischen Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
14 At. Kohlenstoff	1070,16	— 54,18	— 54,12	— 53,78	— 53,82
10 — Wasserstoff	62,40	— 3,16	— 3,24	— 3,46	— 3,21
4 — Sauerstoff	400,00	— 20,25	— 20,04	— 20,72	} 42,97
2 — Chlor . .	442,65	— 22,41	— 22,60	— 22,04	
	1975,21	100,00	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Das Chlorsalicyl verbindet sich direct mit Alkalien und Metalloxyden. Die Kaliverbindung erhält man durch Auflösen des Chlorsalicyls in der geringsten Menge einer heifsen Auflösung von Kali von 45° B. Die Verbindung krystallisirt daraus in rothen, strahlenförmig gruppirten Schuppen.

Die Barytverbindung erhält man durch doppelte Zersezzung aus der vorhergehenden. Sie bildet ein gelbes krystallinisches Pulver und scheint nach der Formel $C_{14}\ H_{10}\ O_4\ Cl_2 + BaO$ zusammengesetzt zu seyn, nach folgenden analytischen Resultaten:

I. 0,765 gaben 0,372 schwefelsauren Baryt.
1,032 „ 0,627 Chlorsilber.

II. 0,421 eines anderen Productes gaben 0,204 schwefelsauren Baryt.

Diefs macht in 100 Theilen:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
14 At. Kohlenstoff .	1070,16	— 36,50 —	„	— „
10 — Wasserstoff .	62,40	— 2,12 —	„	— „
4 — Sauerstoff . .	400,00	— 13,66 —	„	— „
2 — Chlor . . .	442,65	— 15,09 —	14,98	— „
1 — Baryt . . .	956,88	— 32,63 —	31,91	— 31,94
	2932,09	100,00.		

Das Ammoniak scheint sich nicht direct mit dem Chlorsalicyl zu verbinden; ich werde auf dieses sehr merkwürdige Verhalten wieder zurückkommen.

Bromsalicyl.

Das Bromsalicyl erhält man beim Zusammenbringen von Brom mit Salicylwasserstoff. Das Gemenge erhitzt sich, unter starker Entwickelung von Bromwasserstoffsäure; beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse, die

Digitized by Google

man durch Krystallisation aus Alkohol reinigt. Es krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln. Es weicht in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten gegen fixe Alkalien und Ammoniak von dem Chlorsalicyl nicht im mindesten ab.

I. 0,500 gaben 0,117 Wasser und 0,765 Kohlensäure.
II. 0,400 „ 0,089 „ „ 0,608 „
III. 0,582 „ 0,539 Bromsilber.

Diefs entspricht in 100 Th.:

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
14 At.	Kohlenstoff	1070,16 — 42,62	42,33	42,05
10 —	Wasserstoff	62,40 — 2,48	2,59	2,47
4 —	Sauerstoff	400,00 — 15,94	16,20	55,48
2 —	Brom . .	978,31 — 38,96	38,88	
		2510,87 — 100,00	100,00	100,00.

Einwirkung des Ammoniaks auf Chlor- und Brom-Salicyl.

Es ist aus den Untersuchungen der Herren Wöhler und Liebig bekannt, dafs sich bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Chlorbenzoyl, Salmiak und eine stickstoffhaltige Verbindung, das Benzamid erzeugt, das man als eine Verbindung von Benzoyl mit dem Körper $N_2 H_4$, der in dem Oxamid und mehreren anderen Verbindungen derselben Klasse enthalten ist, betrachten kann. Die Analogie zwischen den Salicylverbindungen mit denen des Benzoyls liefs mich vermuthen, dafs das Ammoniakgas bei seiner Einwirkung auf Chlorsalicyl einen Körper von entsprechender Zusammensetzung erzeuge. Das Studium dieser Reaction führte mich zu ganz unerwarteten Resultaten.

Wenn man trocknes Ammoniakgas über gleichfalls trocknes Chlorsalicyl streichen läfst, so wird das Gas absorbirt und die Chlorverbindung färbt sich gelb; sie ist in kurzer Zeit

Digitized by Google

in eine gelbe harzartige Masse umgewandelt. Gleichzeitig beschlägt sich das Ende der Röhre, woraus das Gas entweicht, mit verdichtetem Wasser. Damit die Einwirkung vollkommen vor sich geht, mufs man von Zeit zu Zeit die Masse herausnehmen, zerreiben und von neuem der Einwirkung des Ammoniakgases aussetzen. Man löst dann die gelbe Masse in wasserfreiem Alkohol, oder besser noch in heifsem, wasserfreiem Aether, wo man beim Erkalten schön gelbe Krystalle mit regenbogenfarbigem Reflex erhält. Ich nenne den so gereinigten Körper *Chlorosamid.*

Wenn man ihn vor der Krystallisation mit kaltem Wasser wäscht, so erhält man keinen Salmiak daraus und die wässerige Flüssigkeit wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Ich habe die rohe Materie und das umkrystallisirte Product analysirt, und die Resultate stimmten mit einander überein, woraus man schliefsen kann, dafs der bei Einwirkung von Ammoniakgas auf das Chlorsalicyl sich bildende Körper die einzige Verbindung ist, die sich erzeugt. Das Ammoniak entzieht also dem Chlorsalicyl Sauerstoff und kein Chlor, denn es bildet sich Wasser und kein Salmiak.

Diese Thatsache steht mit der relativen Verwandtschaft des Chlors und des Sauerstoffs zum Wasserstoff in Widerspruch; ich schrieb sie anfangs einem Beobachtungsfehler zu, herrührend von einer unvollkommenen Austrocknung der Substanz. Ich habe den erwähnten Versuch noch mehreremal mit aller Vorsicht wiederholt, um jede Ungewifsheit durch die Gegenwart von hygroscopischem Wasser veranlafst, zu beseitigen. Das Chlorsalicyl wurde 24 Stunden lang im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet; das Ammoniak war vorher durch eine lange, mit Stücken von Aetzkali gefüllte Röhre geleitet worden. Das Resultat des Versuchs war immer das nämliche; es bildete sich, wie früher, Wasser und Chlorosamid.

Das Chlorosamid ist eine gelbe in kleinen Schuppen krystallisirte, geschmacklose, in Wasser fast unlösliche Materie.

Digitized by Google

Das Wasser wird indefs, nach längerer Berührung damit, gelb. Es ist löslich in Alkohol und Aether, besonders in heifsem. Wasserfreier Alkohol löst es ohne Veränderung; wässriger und heifser Alkohol entwickeln aber daraus Ammoniak. Das Chlorosamid besitzt aufserdem die Eigenschaft, die Körper wieder zu regeneriren, aus welchen es sich gebildet hatte d. h. Ammoniak und Chlorsalicyl, indem es sich die Elemente des Wassers aneignet. Um diese Umwandlung hervorzubringen, reicht es hin, es in einer sauren oder alkalischen Flüssigkeit zu erhitzen. Nimmt man hierzu eine verkorkte, etwas lange Röhre, so erzeugt sich in ersterem Fall ein Ammoniaksalz und das Chlorsalicyl verdichtet sich in Gestalt eines krystallinischen Sublimats in den oberen Theilen der Röhre. Im andern Fall entbindet sich Ammoniak und das Chlorsalicyl bleibt mit dem Alkali in Verbindung.

Bei der Analyse des Chlorosamids wurde erhalten:

I. 0,532 gaben 0,165 Wasser und 1,080 Kohlensäure.

Der Stickstoff wurde nach der bekannten Methode des Hrn. Dumas bestimmt; in beiden Versuchen hatte sich dem Gase kein Stickoxyd beigemischt.

II. 0,600 gaben 33,5 C. C. feuchtes Stickgas bei 15° und 0,752 m Druck.

III. 0,600 gaben 33 C. C. bei 15,5° und 0,751 m Druck.

IV. 0,600 gaben 0,522 Chlorsilber.

Diese Resultate entsprechen am besten der folgenden Zusammensetzung:

	berechnet			gefunden		
				I.	II.	
14 At. Kohlenstoff	1070,16	—	56,52	— 56,17	—	„
10 — Wasserstoff	62,40	—	3,30	— 3,43	—	„
2 — Sauerstoff	200,00	—	10,57	— 11,21	—	„
$\frac{4}{3}$ — Stickstoff .	118,00	—	6,23	— 6,50	—	6,39
2 — Chlor . .	442,65	—	23,38	— 22,69	—	„
	1893,21	—	100,00	— 100,00.		

Digitized by Google

Auf Bromsalicyl wirkt Ammoniak genau auf dieselbe Weise wie auf die Chlorverbindung; es bildet sich Wasser und *Bromosamid*, dessen Zusammensetzung dem Chlorosamid entspricht. Beide Materien sind sich in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten einander so ähnlich, dafs es unmöglich seyn würde, sie anders als durch die Analyse zu unterscheiden; es wäre defshalb überflüssig, sich länger dabei zu verweilen, da alles über das Chlorosamid angeführte auch hiefür gilt.

Ich gehe folglich zu seiner Zusammensetzung über:

I. 0,317 gaben 0,077 Wasser und 0,499 Kohlensäure.
II. 0,500 „ 0,120 „ „ 0,787 „
III. 0,800 „ 0,762 Bromsilber.
IV. 0,504 „ 21,5 C. C. feuchtes Stickgas bei 13°,5 und 0,759 m Druck.

Diefs führt zu folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
14 At. Kohlenstoff	1070,16 —	44,06 —	43,56 —	43,55
10 — Wasserstoff	62,40 —	2,56 —	2,69 —	2,66
2 — Sauerstoff	200,00 —	8,25 —	8,68 —	„
$\frac{4}{3}$ — Stickstoff	118,00 —	4,86 —	5,07 —	„
2 — Brom . .	978,31 —	40,27 —	40,00 —	„
	2428,87 —	100,00 —	100,00.	

Salicin im verbundenen Zustande.

Ich habe sehr viele Versuche angestellt, das Salicin mit mit einem Körper von bekanntem Atomgewicht zu verbinden, um aus der Zusammensetzung der Verbindung das Atomgewicht des Salicins selbst herzuleiten. Es geht aus meinen Versuchen hervor, dafs Säuren, das Ammoniak und die Oxyde der meisten Metalle sich mit dem Salicin nicht verbinden.

Digitized by Google

Von allen Körpern, welche ich versucht habe, ist das Bleioxyd der einzige, welcher sich mit dem Salicin direct verbinden läfst.

Um diese Verbindung zu erhalten, gofs ich einige Tropfen Ammoniak in eine concentrirte und heifse Auflösung von Salicin. Ich setzte darauf tropfenweise dreifach basisches essigsaures Bleioxyd zu, welches einen weifsen voluminösen Niederschlag hervorbrachte. Mit dem Zusatze des Bleisalzes wurde eingehalten, so wie ohngefähr die Hälfte des Salicins niedergefallen war. Der auf einem Filter gesammelte und bei Abschlufs der Luft mit ausgekochtem Wasser gewaschene Niederschlag ist die Verbindung des Salicins mit Bleioxyd. Auf diese Weise dargestellt ist das Salicinbleioxyd ein weisses, leichtes, der Stärke ähnliches Pulver. Der süfsliche und zugleich bittere Geschmack erinnert an den seiner Bestandtheile. Es ist löslich in Essigsäure und in Kali. Säuren, selbst die schwächsten, zersetzen es mit der gröfsten Leichtigkeit, unter Abscheidung des Salicins, das man bei geeigneter Behandlung krystallisirt erhalten kann. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt ihm, so wie dem Salicin selbst, eine intensiv rothe Farbe.

Das Salicinbleioxyd verliert beim Erhitzen bis auf 200° kein Wasser. Um auszumitteln, ob das mit Bleioxyd verbundene Salicin dieselbe Zusammensetzung habe wie im freien Zustande, bestimmte ich die Quantität des Oxydes in der Bleiverbindung nach dem Verfahren von Berzelius; einen anderen Theil verbrannte ich mit Kupferoxyd. Die Resultate meiner Analyse sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Salicin, gebunden	0,357	— 0,361	— 0,337	— 0,299	— 0,309
Wasser	0,183	— 0,193	— 0,179	— 0,155	— 0,159
Kohlensäure	0,781	— 0,785	— 0,731.		

In 100 Th. erhält man hieraus folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

	I.	II.	III,	IV.	V.
Kohlenstoff . .	60,57 —	60,16 —	60,02 —	„ —	„
Wasserstoff . .	5,68 —	5,93 —	5,88 —	5,8 —	5,7
Sauerstoff . . .	33,75 —	33,91 —	34,10 —	„ —	„
	100,00	100,00	100,00.		

Durch Bestimmung des Bleioxyds in 4 verschiedenen Producten erhielt ich anderseits:

	I.	II.	III.	IV.
Salicinbleioxyd .	0,612 —	0,689 —	0,601 —	0,543
Bleioxyd . . .	0,167 —	0,238 —	0,223 —	0,044
Metallisches Blei	0,205 —	0,187 —	0,148 —	0,272

100 Th. enthalten hiernach:

	I.	II.	III.	IV.
Bleioxyd . . .	63,36 —	63,40 —	63,63 —	62,06.

Berechnet man das Verhältnifs des Sauerstoffs des wasserfreien Salicins zu dem des Bleioxyds in dem Salicinat, so findet man, dafs 100 Th. wasserfreies Salicin 33,92 Sauerstoff enthalten, nach dem Mittel der angeführten Analysen.

In den 4 analysirten Producten sind anderseits 100 Th. Salicin verbunden mit:

I. 172,9 Bleioxyd, enthaltend 12,39 Sauerstoff.
II. 173,2 „ „ 12,41 „
III. 174,6 „ „ 12,51 „
IV. 163,3 „ „ 11,70 „

Der Sauerstoff des wasserfreien Salicins verhält sich folglich zu dem des Bleioxyds, wie 33,92 : 12,39, 12,41, 12,51, 11,70; d. h. nahe wie 3 : 1.

Nimmt man dieses Verhältnifs als das richtige an, so ist die einzige Formel, welche man für die Zusammensetzung des Salicin-Bleioxyds berechnen kann $= C_7\ H\ O_3 + PbO$.

Wenn man aber in dem Salicinbleioxyd 1 At. von jedem Körper voraussetzt, so steht die durch das unorganische Oxyd

Digitized by Google

ersetzte Quantität Wasser nicht in einem einfachen Verhältnifs zu dem Bleioxyd.

Zur Vermeidung der Brüche der Atome in den Formeln für das Salicin in den beiden Zuständen, mufs man sie verdreifachen und das Salicinbleioxyd als ein dreibasisches Salz betrachten, dessen Formel $C_{21} H_{24} O_9 + 3 PbO$ seyn würde. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salicins und seiner Verbindungen mit Wasser und Bleioxyd, zusammengestellt mit der durch den Versuch nach dem Mittel der erwähnten Analysen gegebenen ist nun folgende:

		berechnet	gefunden
21 At. Kohlenstoff . . .	1607,24	— 60,49	— 60,25
24 — Wasserstoff . . .	149,76	— 5,63	— 5,79
9 — Sauerstoff . . .	900,00	— 33,88	— 33,96
1 At. wasserfreies Salicin	2657,00	— 100,00	— 100,00.
		berechnet	gefunden
$C_{21} H_{24} O_9$	2657,0	— 38,8	— 36,89
3 PbO	4183,5	— 61,2	— 63,11
1 At. Salicinbleioxyd =	6840,5	— 100,0	— 100,00.
		berechnet	gefunden
21 At. Kohlenstoff . . .	1607,24	— 55,76	— 55,42
28 — Wasserstoff . . .	174,72	— 6,06	— 6,39
11 — Sauerstoff . . .	1100,00	— 38,18	— 38,19
1 At. krystall. Salicin =	2881,96	— 100,00	— 100,00.

Einwirkung der Säuren auf Salicin.

Die Einwirkung der Säuren auf das Salicin wurde theilweise von Braconnot untersucht. Dieser Chemiker fand, dafs das Salicin, in der Wärme mit schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt, beim Erkalten der Flüssigkeit eine Materie liefert, die in dem Ansehen und der Krystallform von dem Salicin abweicht. Ich habe diesen Körper einer näheren Untersuchung unterworfen, ohne jedoch die mindeste Ver-

Digitized by Google

schiedenheit zwischen ihm und dem Salicin selbst zu finden. Schwefelsäure, Salpetersäure, Alkalien u. s. w. verhalten sich gegen diese Substanz gerade wie gegen Salicin. Um endlich jede Ungewifsheit über seine Natur zu beseitigen, stellte ich die Analyse davon an.

0,468 gaben 0,266 Wasser und 0,935 Kohlensäure. Dieſs macht in 100 Th.:

Kohlenstoff	55,28
Wasserstoff	6,30
Sauerstoff	38,42
	100,00

was dieselbe Zusammensetzung ist, die für das krystallisirte Salicin gefunden wurde.

Ich mufs indessen anführen, dafs diese Substanz sich nicht in allen Fällen bildet. Ich hatte Salicin unter den Händen, welches diese Modification jedesmal erlitt, wenn man es in Wasser aufgelöst hatte und einige Tropfen Schwefelsäure hinzusetzte. Ein anderes Salicin gab hingegen, bei derselben Behandlung, beständig gewöhnliches Salicin.

Braconnot fand auch, dafs concentrirtere Schwefelsäure und Salzsäure das Salicin in eine Art Harz verwandeln, das sich bei Wasserzusatz als weifses Pulver absetzt. Ich habe meinerseits gefunden, dafs die meisten Säuren, selbst in sehr verdünnter Auflösung, diese Veränderung bewirken, vorausgesetzt, dafs man die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Siedpunkt erhebt.

Die in letzterem Fall entstehende harzartige Materie sammelt sich in dem Maafse als sie sich bildet, auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Sie ist bald weifs, öfter aber etwas gelblich und besitzt alle die Eigenschaften, welche Braconnot an dem durch concentrirtere Säuren aber in der Kälte erzeugten Producte beobachtet hat. Ich kann indessen nicht für be-

Digitized by Google

stimmt aussprechen, dafs beide Materien identisch sind. Die hier anzuführenden Versuche sind mit den durch sehr verdünnte Salz- oder Schwefelsäure und in der Wärme erhaltenen Producten angestellt. Ich gebe diesem Körper den Namen *Saliretin*, was an seine Natur und seinen Ursprung zugleich erinnert. Seine Farbe wechselt etwas, je nach dem Grade der Reinheit des angewendeten Salicins und der Concentration der Säure. Je verdünnter im allgemeinen die Säure war, desto reiner ist das erhaltene Product.

Das Saliretin ist unlöslich in Wasser und in Ammoniak, löslich dagegen in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure; Wasser schlägt es aus diesen Auflösungen nieder, aber nicht aus der Auflösung in fixen ätzenden Alkalien. Säuren, selbst Kohlensäure, fällen aber das Saliretin daraus in Gestalt eines weifsen, gallertartigen Körpers.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Saliretin blutroth. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in der Siedhitze in Kohlenstickstoffsäure, ohne Bildung von Kleesäure.

Ich habe mehrere Analysen des Saliretins ausgeführt. Ein Product, welches fast farblos war, wurde vor der Analyse geschmolzen.

I. 0,504 gaben 0,264 Wasser und 1,249 Kohlensäure.
II. 0,309 „ 0,168 „ „ 0,766 „
III. 0,380 „ 0,947 „

Diefs gibt folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	68,57	— 68,59	— 68,9
Wasserstoff	5,80	— 6,02	— „
Sauerstoff	25,63	— 25,39	— „
	100,00	— 100,00.	

Obschon diese Zahlen ziemlich gut in den 3 angeführten Analysen übereinstimmen, so kann ich doch daraus keine Fol-

Digitized by Google

gerung ziehen, weil diese Resultate nicht mit den aus einem anderen Producte erhaltenen sich in Einklang bringen lassen. Dieses gab nämlich:

I. 0,369 lieferten 0,194 Wasser und 0,973 Kohlensäure.
II. 0,413 „ 0,214 „ „ 1,089 „
III. 0,349 „ 0,189.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	72,96	— 72,95	— „
Wasserstoff	5,83	— 5,75	— 6,00
Sauerstoff	21,21	— 21,30	— „
	100,00	— 100,00.	

Während der Umwandlung des Salicins in Saliretin entwickelt sich kein Gas.

Um zu erfahren, ob Luftzutritt eine nothwendige Bedingung sey, behandelte ich auf die beschriebene Weise Salicin in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Kaum hatte die Auflösung eine Temperatur von ohngefähr 80° erreicht, als sie undurchsichtig wurde und das Saliretin sich reichlich, wie in den gewöhnlichen Fällen bildete.

Wie man hieraus ersieht, geht die Umwandlung des Salicins in Saliretin vor sich, mit Hülfe einer molecularen Einwirkung, wovon man in der Chemie so viele Beispiele kennt. Die Säure ist für das Salicin das, was das Ferment dem Zukker oder das Emulsin dem Amygdalin u. s. w.

Da das Saliretin an Kohlenstoff viel reicher ist, als das Salicin, so könnte man beim ersten Anblick geneigt seyn, diese Umwandlung einem blofsen Verlust an Wasser zuzuschreiben, welchen das Salicin unter dem Einflufs der Säure erleiden würde; es ist aber leicht zu beweisen, dafs diese Hypothese unrichtig seyn würde. In der That, während das Saliretin 8,5 und 12,5 pCt. Kohlenstoff mehr enthält, als das

Digitized by Google

wasserfreie Salicin, ist der Wasserstoffgehalt in beiden Materien derselbe geblieben. Wenn nun die Zusammensetzung des Saliretins der des Salicins minus Wasser entsprechen sollte, so ist es klar, dafs seine Analyse viel weniger Wasserstoff geben mufste. Ich wurde durch diese Betrachtung dahin geführt, zu untersuchen, ob nicht gleichzeitig eine andere Substanz sich bilde, und der Versuch bestätigte meine Voraussetzung.

Ich sättigte die von dem Saliretin abgeschiedene saure Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd; die filtrirte Flüssigkeit wurde zur Trockene verdampft. Der Rückstand hinterliefs beim Auflösen in Alkohol Chlorblei, im Wasserbade verdampft blieb eine klebrige durchscheinende Masse von süfslichem Geschmack. Diese Materie löste sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol aber nicht in Aether. Concentrirte Salpetersäure verwandelte sie in Kleesäure. Sich selbst überlassen, bedeckte sie sich nach einigen Tagen mit kleinen, runden, undurchsichtigen Flocken, welche nach und nach zu dem Mittelpunct einer warzenförmigen, bald die ganze Masse erfüllenden, Krystallisation wurden. In Wasser aufgelöst und mit Bierhefe zusammengebracht, ging diese Substanz bald die geistige Gährung ein; ätzende Alkalien ertheilten ihr beim Erhitzen eine dunkle Chocoladefarbe. Es geht aus der Gesammtheit dieser Reactionen hervor, *dafs* diese Materie identisch mit dem Rohrzucker ist. Eine Elementaranalyse gab hierüber die Gewifsheit.

0,510 gaben 0,343 Wasser und 0,672 Kohlensäure. Dieſs gibt in 100 Th.:

Kohlenstoff	36,3
Wasserstoff	7,4
Sauerstoff	56,3.

Einwirkung des Chlors.

Wenn man zu in Wasser vertheiltem Salicin Chlorgas

Digitized by Google

leitet, so löst es sich auf, gleichzeitig wird die Flüssigkeit mehr und mehr sauer und färbt sich orangegelb. Bei anhaltendem Hineinleiten von Chlor tritt ein Zeitpunct ein, wo sich die Auflösung auf einmal trübt, indem sich eine gelbe krystallinische Materie in der Flüssigkeit erzeugt. Durch Filtration von der Flüssigkeit geschieden, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, hat diese Substanz das Ansehen einer gelben perlmutterglänzenden, aus mikroscopischen Krystallen bestehenden Masse. Sie ist wenig löslich in Wasser und in absolutem Alkohol, löslicher in wässerigem Alkohol; ihr Geruch ist unangenehm und ganz eigenthümlich; der Geschmack pfefferartig, an den Geruch erinnernd. Beim Erhitzen in einer Retorte schmilzt sie zuerst zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich hernach. Bei der Destillation geht ein saures Wasser über, welches Salzsäure und ausserdem eine ölartige fast farblose Materie enthält. In der Retorte bleibt Kohle.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferte diese Materie:

I. 0,382 Substanz gaben 0,142 Wasser u. 0,500 Kohlensäure.
II. 0,500 „ „ 0,200 „ 0,779 „
III. 0,436 „ „ 0,135 „ 0,765 „

I. 1,050 gaben 0,965 geschmolzenes Chlorsilber.
II. 1,026 „ 0,968 „ „

Man erhält hiernach als Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	
21 At.	Kohlenstoff	1607,24	— 42,94	— 42,73	— 42,68	— 42,67	
24 —	Wasserstoff	149,76	— 4,00	— 4,12	— 4,39	— 4,36	
4 —	Chlor .	885,30	— 23,65	— 22,67	— 23,27		52,97
11 —	Sauerstoff	1100,00	— 29,41	— 30,48	— 29,66		
		3742,30	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Man ersieht hieraus, dafs das Salicin bei der Einwirkung des Chlors 4 At. Wasserstoff verliert und dafür 4 At. Chlor aufnimmt.

Digitized by Google

Wenn man, anstatt auf die eben angegebene Weise zu verfahren, das Gemenge, in welches das Chlor einströmt, während der ganzen Dauer der Operation, auf ohngefähr 60° erwärmt, so erzeugt sich eine ölartige, rothe, sich auf dem Boden ansammelnde Flüssigkeit. Diese neue Materie hat nach dem Erkalten, die Consistenz des Terpentins, besitzt, wie die vorhergehende, einen scharfen pfefferartigen Geschmack, ist in Wasser und Säuren unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Alkalien. Die Analyse der im leeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Materie gab:

I. 0,756 gaben 0,193 Wasser und 1,036 Kohlensäure.
II. 0,640 „ 0,153 „ „ 0,883 „
III. 0,530 „ 0,798 Chlorsilber.

Die procentische Zusammensetzung ist hiernach:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	37,92	—	38,39	—	„
Wasserstoff	2,83	—	2,65	—	„
Chlor	„	—	„	—	37,14
Sauerstoff					

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich gut mit der Formel $C_{21}\ H_{17}\ Cl_7\ O_9$, nach welcher also das Salicin während dieser Reaction, sein Wasser abgibt und das wasserfreie Salicin dann seinerseits unter Einfluss des Chlors 7 At. Wasserstoff verliert und dafür 7 At. Chlor aufnimmt. Es ist in der That: $C_{21}\ H_{24}\ O_9 - H_7 + Cl_7 = C_{21}\ H_{17}\ Cl_7\ O_9$. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung wäre:

21 At. Kohlenstoff . .	1607,24	—	38,61
17 — Wasserstoff . .	106,08	—	2,55
7 — Chlor	1549,27	—	37,22
9 — Sauerstoff . .	900,00	—	21,62
	4162,59	—	100,00.

Digitized by Google

Obschon diese Zahlen genügend mit den durch den Versuch gefundenen übereinstimmen, so mufs ich doch erwähnen, dafs die angeführten Analysen mit demselben Product angestellt wurden, da mir die Zeit fehlte, sie mit verschiedenen Producten zu wiederholen.

Ueber die Zusammensetzung des Salicins und seiner Zersetzungsproducte;

von *Justus Liebig*.

Herr Piria hatte die Güte, mir seine an neuen und wichtigen Thatsachen so reiche Abhandlung zur Aufnahme in den Annalen mitzutheilen, und ich habe bei aufmerksamer Vergleichung seiner Resultate die Ueberzeugung gewonnen, dafs das Atomgewicht des Salicins eben so hoch als das des Amygdalins seyn mufs und dafs zum Ausdruck seiner Zusammensetzung nach den darüber vorhandenen übereinstimmenden Analysen von Piria, Otto, Jules Gay-Lussac, Erdmann u. Marchand und Mulder die Formel $C_{42}\ H_{58}\ O_{22}$ gewählt werden mufs, sie gibt in 100 Theilen:

			Piria's Analyse Mittel	Mulder.	Otto.	Erdm. und M.
42 At. Kohlenst.	3221,027	55,69	55,42	55,40	54,87	54,87
58 — Wasserst.	361,905	6,26	6,36	6,30	6,30	6,33
22 — Sauerst.	2200,000	38,05	38,22	38,30	38,83	38,77
	5782,932	100,00	100,00	100,00	100,00	

Diese Formel, auf so übereinstimmende Thatsachen gegründet, erklärt mit überraschender Leichtigkeit die Zersezzungsproducte, welche das Salicin mit Säuren und Chlor liefert.

Digitized by Google

Wenn das Salicin, in wässrigen Säuren gelöst, zum Sieden erhitzt wird, so zerlegt es sich in Zucker und Saliretin. Nehmen wir nun an, dafs sich von den Elementen von 1 At. Salicin die Elemente von einem Atom Traubenzucker trennen, so haben wir

	C_{42}	H_{58}	O_{22}
minus	C_{12}	H_{28}	O_{14}
	C_{30}	H_{30}	O_8.

Diese Formel mufs die Zusammensetzung des Saliretins ausdrücken. Sie gibt in der That auf 100 Theile berechnet dieselben Zahlen, welche in der Analyse des Saliretins erhalten worden sind.

		berechnet	Piria's Analyse
30 At. Kohlenstoff . .	2293,05	— 69,90	— 68,69
30 — Wasserstoff . .	187,19	— 5,70	— 5,91
8 — Sauerstoff . .	800,00	— 24,40	— 25.40
	3280,24	— 100,00	— 100,00.

Allein Hr. Piria hat sehr bemerkliche Differenzen in andern Analysen erhalten, Differenzen, die sich aber leicht erklären lassen; es ist nämlich offenbar, dafs sie nicht von einem Fehler in der Analyse, sondern von einem verschiedenen Zustande des Saliretins herrühren, denn der Unterschied ist zu grofs; er beruht darauf, dafs das eine Saliretin mehr Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs wo sie Wasser bilden, enthält, als das andere. Das eine Saliretin, welches Herr Piria der Analyse unterwarf, ist ein Hydrat, das andere ist wasserfreies Saliretin, dessen Zusammensetzung folgende ist:

		berechnet	Piria's Analyse
30 At. Kohlenstoff . .	2293,05	— 72,38	— 72,95
28 — Wasserstoff . .	174,71	— 5,51	— 5,75
7 — Sauerstoff . .	700,00	— 22,11	— 21,30
	3167,76	— 100,00	— 100,00.

Digitized by Google

Was die Zusammensetzung des *Chlorsaliretins* betrifft, so ist es klar, dafs es aus dem Salicin entsteht, indem darin 8 und 14 Atome Wasserstoff ersetzt werden durch ihre Aequivalente an Chlor. Die Formel der einen Chlorverbindung ist:

		berechnet		Piria's Analyse, Mittel.
42 At. Kohlenstoff	3221,027	— 42,93	—	42,69
50 — Wasserstoff	311,987	— 4,16	—	4,29
8 — Chlor . .	1770,600	— 23,59	—	22,97
22 — Sauerstoff	2200,000	— 29,32	—	30,05
	7503,614	100,00		100,00.

Das *andere Chlorsaliretin* ist zusammengesetzt aus:

		berechnet		Piria's Analyse. Mittel.
42 At. Kohlenstoff	3221,027	— 38,59	—	38,16
36 — Wasserstoff	224,631	— 2,67	—	2,74
14 — Chlor . .	3098,550	— 37,11	—	37,14
18 — Sauerstoff	1800,000	— 21,63	—	27,96
	8344,208	100,00		100,00.

Wenn man annimmt, dafs bei der Bildung der Bleiverbindung des Salicins sich sechs Atome Wasser getrennt haben, die durch 6 Atome Bleioxyd ersetzt wurden, so würde man für seine theoretische Zusammensetzung folgende Zahlen erhalten:

		in 100 Th.		Piria's Analyse
42 At. Kohlenstoff .	3221,027	— 23,90	—	22,18
46 — Wasserstoff .	287,028	— 2,14	—	2,14
16 — Sauerstoff .	1600,000	— 11,87	—	22,57
6 — Bleioxyd .	8367,000	— 62,09	—	63,11
	13475,055	— 100,00	—	100,00.

In der Voraussetzung, dafs sich, wie Piria vermuthet, nur 4 Atome Wasser abscheiden, während 6 Atome Bleioxyd an seine Stelle treten, würde man erhalten:

Digitized by Google

			berechnet
42 At. Kohlenstoff	3221,027	—	23,51
50 — Wasserstoff	311,987	—	2,27
18 — Sauerstoff	1800,000	—	13,14
6 — Bleioxyd	8367,000	—	61,08
	13700,014	—	100,00.

Die letztere nimmt Piria als die wahrscheinlichere an, allein der constant gröfsere Gehalt an Bleioxyd spricht, wenn man nicht voraussetzen will, dafs dem Bleiniederschlag basisch essigsaures Bleioxyd beigemischt war, welches den Bleioxydgehalt vergröfsert und den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt vermindert, für die gröfsere Wahrscheinlichkeit der ersteren. Der Sauerstoff des Bleioxyds verhält sich zu dem des Salicins der ersten Formel nach wie 1 : 2,66. Piria fand dieses Verhältnifs wie 1 : 2,73. Nach der theoretischen Zusammensetzung sollten nach Piria's Formel nur 61,2 pCt. Bleioxyd erhalten werden, während dieser Gehalt in 3 Analysen über 63, und in einer nicht unter 62,06 pCt. betrug.

Die Untersuchung desselben Körpers von Erdmann gaben diesem Chemiker so abweichende Resultate, dafs er keine Formel darauf zu berechnen vermochte, jedenfalls mufs man aus allem diesem zusammengenommen, schliefsen, dafs die Analysen dieser Bleiverbindung keinen sichern Anhaltspunct für die Festsetzung der Zusammensetzung des wasserfreien Salicins abgeben können.

Erdmann u. Marchand erhielten nämlich von 100 Th. der Bleiverbindung ebenfalls 63,3 bis 63,5 % Bleioxyd, allein die Verbrennung derselben Materie mit chromsaurem Bleioxyd lieferte nur 20% Kohlenstoff anstatt 23%, die sie hätten erhalten sollen.

Obwohl, wie aus dem folgenden hervorgeht, Hr. Piria meine Ansicht über die Bleiverbindung nicht theilt, weil nach derselben seine Analyse einen zu grofsen Verlust an Kohlenstoff voraussetzt, so bleibt nach der seinigen der Ueberschufs von 2 pCt. in dem Gehalt an Bleioxyd, bei weitem unerklärlicher.

Digitized by Google

Weitere Bemerkungen über die Zusammensetzung des Salicins und seiner Verbindungen;

von *R. Piria.*

(Aus einem Briefe an J. Liebig.)

Die Formel $C_{42}\,H_{58}\,O_{22}$, welche Sie für das krystallisirte Salicin annehmen, erklärt auf eine genügende Weise seine Umwandlung in Saliretin und in Zucker unter Einflufs von Säuren; es verschwindet hierdurch die Bruchzahl in den Aeq. des Chlors in der Verbindung, für welche ich die Formel $C_{21}\,H_{17}\,Cl_7\,O_9$ angenommen hatte, und welche dann $C_{42}\,H_{36}\,Cl_{14}\,O_{18}$ wird; aufserdem kann die Uebereinstimmung mit den bis jetzt ausgeführten Analysen des Salicins nicht vollkommener seyn. Ich war mehrmals geneigt die Formel, durch welche ich das Aeq. des Salicins ausdrückte, zu erhöhen, aber zu dem Zeitpunkt, wo ich sie annahm, waren Ihre ausgezeichneten Untersuchungen über die Constitution der organischen Säuren noch nicht bekannt, und die Verbindung einer organischen Materie mit 6 Aeq. Basis wurde als eine paradoxe Sache betrachtet.

Ihre Ansicht über die Zersetzungsweise des Salicins ist sehr einleuchtend und ich bin in der That überzeugt, bald wasserfreies, bald wasserhaltiges Saliretin oder auch Gemenge von beiden analysirt zu haben; neue Versuche sind zur Aufklärung dieses Gegenstandes unerläfslich. Eine genaue und mehrmals wiederholte Bestimmung der aus einem bekannten Gewichte Salicin entstehenden Quantität Saliretin wird wahrscheinlich zur Kenntnifs der Formel und des Atomgewichts des Saliretins führen.

Ich nehme mir die Freiheit, Ihnen einige Betrachtungen hinsichtlich der Formel des wasserfreien Salicins und der

Digitized by Google

Bleiverbindung vorzulegen. Die von Ihnen angenommene Formel C_{42} H_{46} O_{16} gibt 63 pCt. Kohlenstoff, was bestimmt zu viel ist, denn bei allen meinen Verbrennungen erhielt ich niemals über 60 pCt. Die Beständigkeit dieses Resultats läfst mich es als wenig wahrscheinlich betrachten, dafs diese Differenz einer Absorption von Kohlensäure zugeschrieben werden mufs, und diefs um so mehr, als ich keine Vorsicht versäumt habe, um diese Fehlerquelle zu beseitigen.

Ich begreife vollkommen, dafs man im Allgemeinen nicht sehr zu der Annahme geneigt ist, dafs ein Oxyd in einer gröfseren Anzahl von Atomen in eine Verbindung eingehen kann, als die des Wassers, welche es ersetzt; Beispiele dieser Art fehlen indessen nicht gänzlich, und finden sich selbst ziemlich oft in Bleisalzen. Als Stütze hiefür will ich nur die Zusammensetzung des basischen benzoesauren Bleioxyds, C_{14} H_{10} O_3 + 3 PbO, und des sechsfachbasischen essigsauren Bleioxyds C_4 H_6 O_3 + 6 PbO, anführen. Diefs als Möglichkeit angenommen, wird die Formel des Salicins von grosser Einfachheit.

In dem vorliegenden Fall scheint es mir beinahe gewifs, dafs die Anzahl der sich in dem Salicin verbindenden Atome des Bleioxyds gröfser ist, als die der Wasseratome, welche das krystallisirte Salicin enthält. Geht man von der Quantität des Kohlenstoffs aus, die in der wasserfreien Materie = 60,2 pCt. und in der wasserhaltigen 55,4 pCt. beträgt, so findet man, dafs 100 Th. wasserfreies Salicin, die 33,9 Sauerstoff enthalten, sich mit 8,5 Wasser verbinden, = 7,5 Sauerstoff und mit 62 Bleioxyd = 11,7 Sauerstoff. Hiernach verhält sich der Sauerstoff des wasserfreien Salicins zu dem des Bleioxyds und des Wassers, wie 33,9 : 11,7 : 7,5, d. h. genau = 9 : 3 : 2 oder auch das doppelte. Von diesen Betrachtungen ausgehend, stimmt die nach der Formel C_{42} H_{50} O_{18} be-

Digitized by Google

rechnete Zusammensetzung, so gut als man es verlangen kann, mit den Analysen des wasserfreien Salicins. Man hat

	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	60,3	—	60,2
Wasserstoff	5,8	—	5,8.

Das krystallisirte Salicin ist also $C_{42}\ H_{50}\ O_{18} + 4$ aq. und die Bleiverbindung $C_{42}\ H_{50}\ O_{18} + 6\ PbO$. Zu erwähnen ist dann noch, dafs man in der neuen Formel der Chlorverbindung $C_{42}\ H_{36}\ Cl_{14}\ O_{18}$, den Typen des wasserfreien Salicins, in der Formel $C_{42}\ H_{50}\ O_{18}$, wiederfindet.

Die Existenz des von Hrn. Ettling entdeckten Salicylimid's scheint mir ein neuer Beweis zu seyn, von der Aehnlichkeit, welche zwischen der Salicylreihe und der Benzoylreihe besteht. Die Zusammensetzung des Salicylimids steht zu dem Salicylwasserstoff genau in derselben Beziehung wie das Hydrobenzamid von Laurent zu dem Bittermandelöl. Sie unterscheidet sich von dem Hydrobenzamid durch einen Mehrgehalt von 2 At. Sauerstoff, gerade wie der Salicylwasserstoff von dem Benzoylwasserstoff. Verdreifacht man anderseits die Formel des Chlorosamids und des Bromosamids, so findet man darin den Typen des Salicylimids des Hrn. Ettling:

$C_{42}\ H_{36}\ O_6\ N_4$ = Salicylimid.

$C_{42}\ \left.\begin{matrix} H_{30} \\ Cl_6 \end{matrix}\right\} O_6\ N_4$ = Chlorosamid.

$C_{42}\ \left.\begin{matrix} H_{30} \\ Br_6 \end{matrix}\right\} O_6\ N_4$ = Bromosamid.

Man weifs nicht, welche Vorstellung man sich über die Natur dieser aufsergewöhnlichen Verbindungen bilden soll. Eine ganz kürzlich von mir aufgefundene Thatsache scheint mir eine neue Stütze zu seyn für die Analogie zwischen dem Salicyl und Benzoyl. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure langsam über ganz trockenen Salicylwasserstoff, so bildet sich eine neue, neutrale, in Wasser unlösliche Ma-

Digitized by Google

terie, in grofsen, sehr schönen Prismen krystallisirbar. Die Analyse dieses Körpers gab mir dieselbe Zusammensetzung, wie für den Salicylwasserstoff. Ich konnte die Analyse nicht wiederholen, da die geringe Menge der Materie kaum hinreichte, die Abwesenheit von Schwefel darin darzuthun. Wenn dieser Körper, wie alles vermuthen läfst, mit dem Salicylwasserstoff isomerisch ist, so ist er in der Salicylreihe das, was das Benzoin in der Benzoylreihe.

Chemische Untersuchungen über das Phloridzin;

von *J. S. Stafs.*

In einer früheren Abhandlung*) lehrten wir, Herr de Koninck und ich, die Existenz des Phloridzins kennen, als einer neuen Substanz, welche wir in der Wurzelrinde des Apfelbaums entdeckten.

Die Abhandlung, welche ich gegenwärtig dem Urtheile der Academie zu unterwerfen die Ehre habe, hat die nähere Untersuchung dieser Substanz zum Zweck. Bevor ich aber in die näheren Details meiner Resultate eingehe, habe ich zu erwähnen, dafs diese Untersuchungen in dem Laboratorium des Herrn Dumas unter seinen Augen und nach seinen wohlwollenden Rathschlägen ausgeführt wurden. Ich erfülle hier nur meine Pflicht, indem ich ihm dafür meine Erkenntlichkeit bezeuge.

Um sich das Phloridzin zu verschaffen, reicht es hin, eine wässrige, concentrirte Abkochung der Wurzelrinde des Apfelbaums, die kochend abgegossen worden ist, an einem kühlen

*) Annal. d. Pharm. Bd. XV. S. 75 u. 258.

Digitized by Google

Orte sich selbst zu überlassen. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich daraus das Phloridzin in seidenartigen, gelblichen Nadeln ab. Durch zweimalige Behandlung mit Thierkohle erhält man sie vollkommen rein.

Diese Methode genügt sehr gut, wenn man eine kleine Quantität der Rinde in Arbeit nimmt, nicht aber, wenn man eine bedeutende Menge Phloridzin bereiten will. Die Wurzelrinde des Aepfelbaums enthält nämlich aufser dem Phloridzin mehrere andere Substanzen und besonders eine feste, farblose, unkrystallisirbare Materie, von äufserst adstringirendem Geschmack, welche den Sauerstoff der Luft rasch absorbirt und sich in ein rothes, in Wasser wenig lösliches, in Alkohol leicht lösliches Harz umwandelt, welches in diesem Zustande die Eigenschaft besitzt, die Krystallisation des Phloridzins zu verhindern.

Diese Materie zersetzt sich bei ihrer Berührung mit der Luft, während der Zeit, die zur Auskochung einer grofsen Quantität Rinde nöthig ist. Auch enthalten die Mutterlaugen beträchtliche Quantitäten dieses rothen Harzes, wovon bestimmt keine Spur in der frischen Rinde vorhanden ist.

Man erhält dagegen das Phloridzin leichter und in grösserer Menge durch Behandlung der frischen oder getrockneten Rinden des Apfelbaums mit schwachem Alkohol bei einer Temperatur von 50—60°. Man decantirt nach einigen Stunden die Flüssigkeit, und destillirt den Alkohol ab, wo dann beim Erkalten des Rückstandes weniger gefärbtes Phloridzin anschiefst. Durch ein oder zweimalige Behandlung mit Thierkohle hat man es ganz rein. Das auf die eine oder die andere Weise bereitete Phloridzin hat folgende Eigenschaften:

Es ist fast glänzend weifs, verschieden in seinem Ansehen, je nach der Natur der Auflösung, aus der es erhalten wurde. Es bildet seidenartige, aus feinen Nadeln bestehende Häufchen, wenn es sich aus einer concentrirten Auflösung ab-

Digitized by Google

setzt. Es krystallisirt dagegen, aus einer verdünnten Auflösung und bei langsamem Erkalten, in langen, platten, glänzenden und gewundenen Nadeln.

Der Geschmack ist undeutlich bitter, hintennach süfslich. Kaltes Wasser löst es kaum auf, kochendes aber in jedem Verhältnifs. Weingeist und Holzgeist lösen es leicht und bei jeder Temperatur auf. Kochender Aether löst nur Spuren davon auf; in einem Gemenge von Alkohol und Aether ist es dagegen leicht löslich.

Es reagirt, wenn es rein ist, nicht auf Pflanzenfarben, und enthält keinen Stickstoff. Das in feinen Nadeln oder Blättchen krystallisirte Phloridzin gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

I.	0,450	gaben	0,875	Kohlensäure	und	0,250	Wasser.
II.	0,400	„	0,767	„	„	0,225	„
III.	0,500	„	0,980	„	„	0,270	„
IV.	0,400	„	0,768	„	„	0,225	„

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
32 At.	Kohlenstoff	2448,64	54,2	53,8	54,0	54,2	54,1
42 —	Wasserstoff	262,50	5,8	6,1	6,2	6,0	6,2
18 —	Sauerstoff .	1800,00	40,0	40,1	39,8	39,8	39,7
		4511,14	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Um diese Atomverhältnisse aufser allen Zweifel zu sezzen, habe ich das Phloridzin mit Bleioxyd verbunden. Zu dem Zweck gofs ich in eine kochende Auflösung von Phloridzin eine Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd, mit der Vorsicht, dafs immer viel Phloridzin im Ueberschufs blieb. Es entstand ein Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, einen weifsen, schwach gelblichen Körper darstellte.

Digitized by Google

Dieses Salz bot mir bei seiner Bereitung sonderbare Unregelmäfsigkeiten dar; in einer kochenden Auflösung gebildet, enthält es beständig dieselbe Menge Basis; aber erzeugt es sich in Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen, so wechselt die Menge der Basis in dem Salz je nach der Temperatur, bei welcher es sich gebildet hat, und anstatt 59 und 60% Bleioxyd erhält man, wie man bald sehen wird, zwischen 55 u. 60%.

Dieses Salz besitzt noch eine andere Eigenthümlichkeit. Man weifs, dafs die Bleisalze gewöhnlich alles Wasser verlieren, welches sie bei ohngefähr 120° abgeben können. Das Phloridzinblei hält dagegen das Wasser noch zurück, selbst nachdem man es im leeren Raume oder in einem trockenen Luftstrome auf 140° erhitzt hat. Erhebt man die Temperatur auf 170°, so geht alles Wasser weg, was es ohne Zersetzung verlieren kann. Das Salz, welches bei 140° die Farbe nicht verändert hatte, nimmt bei ohngefähr 160° plötzlich eine dunkelgelbe Farbe an. — Die Resultate seiner Analyse sind:

I. 0,435 gaben 0,354 schwefelsaures Bleioxyd.
0,935 „ 0,862 Kohlensäure und 0,177 Wasser.
II. 0,521 „ 0,425 schwefelsaures Bleioxyd.
0,728 „ 0,664 Kohlensäure und 0,138 Wasser.
III. 0,600 „ 0,347 Bleioxyd und Blei, worin 0,132 metall. Blei.
1,000 gaben 0,913 Kohlensäure und 0,197 Wasser.
IV. 0,600 gaben 0,350 Bleioxyd und Blei, wovon 0,067 metall. Blei.

Diese Resultate entsprechen:

		berechnet		gefunden			
				I.	II.	III.	IV.
32 At.	Kohlenstoff	2448,64	26,0	25,4	25,3	25,26	„
30 —	Wasserstoff	127,50	1,9	2,1	2,1	2,18	„
12 —	Sauerstoff .	1200,00	12,9	12,7	12,6	12,90	„
4 —	Bleioxyd .	5578,00	59,2	59,8	60,0	59,66	59,2
		9414,14	100,0	100,0	100,0	100,00	

Digitized by Google

oder für die organische Materie:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
32 At. Kohlenstoff	2448,6	63,8	63,4	63,13	62,6
30 — Wasserstoff	187,5	4,9	5,1	5,27	5,4
12 — Sauerstoff	1200,0	31,3	31,4	31,60	32,0
	3836,1	100,0	100,0	100,00	100,0.

Berechnet man nach diesen Daten das Verhältnifs des Sauerstoffs der Base zu dem der organischen Materie, so findet man es wie 1 : 3, und man sieht hieraus, dafs das Salz bestehen mufs aus $C_{16} H_{7\frac{1}{2}} O_3$, PbO. Da aber die Analyse des krystallisirten Phloridzins das doppelte dieser Atomzahl gegeben hat, und da sie ohne Bruch untheilbar sind, so mufs man das Salz als ein zweibasisches, oder auch als ein vierbasisches Salz, von obiger Zusammensetzung betrachten.

Bei 100° verliert das Phloridzin sein krystallinisches Ansehen unter gleichzeitigem Verlust von Wasser. Bei 106° fängt es an zu schmelzen, bei 109° ist es vollkommen geschmolzen, wo es dann wie ein farbloses, flüssiges Harz aussieht. Bei völliger Schmelzung wird es, selbst nach Steigerung der Temperatur, wieder fest; bei 118° ist es noch weich, bei 130° ist es ganz hart, wie arabisches Gummi. Bei weiterer Erhitzung schmilzt es von neuem bei 158 — 160°, man kann dann die Temperatur bis auf 200° steigern, ohne dafs eigenthümliche Erscheinungen auftreten.

Wenn dieser Punct erreicht ist, so kommt das Phloridzin in lebhaftes Kochen, indem es Wasser abgibt und sich stark dunkelroth färbt; bei ohngefähr 350° zersetzt es sich vollständig.

Der Wasserverlust des Phloridzins in den verschiedenen Temperaturen war folgender:

0,782 bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume ge-

Digitized by Google

trocknetes Phloridzin wurden in einem Oelbade auf 160° erhitzt, und in den leeren Raum gebracht, und diefs so oft wiederholt, bis der Verlust constant war; er betrug 0,056 = 7,16 pCt. Beim Erhitzen auf 110°, in derselben Weise, wo das Phloridzin geschmolzen war, stieg der Verlust auf 7,8 pCt.

Das Phloridzin liefs sich nun bis auf 185° erhitzen, ohne sein Gewicht im mindesten zu ändern. Von 200°, wo es ins Sieden kam, bis auf 275° erhitzt, wo der Verlust constant blieb, betrug der Wassergehalt 15,3 pCt.

Man ersieht hieraus, dafs das Phloridzin bei 106° alles Wasser, d. h. 7,8 pCt., verliert, und man wird später sehen, dafs der rothe Körper, der sich bei 200° bildet, viel eher als das Resultat einer Zersetzung als einer blofsen Wasserabgabe des Phloridzins selbst, betrachtet werden mufs. Es wurde nicht untersucht, ob der Wasserverlust von 15,3 pCt. ganz constant sey, wohl aber durch mehrere successive Bestimmungen gezeigt, dafs das Phloridzin zwischen 7,6 und 7,9 pCt. Wasser verliert. Bei den verschiedenen, unten zu erwähnenden Resultaten wurde immer untersucht, ob die ausgetrocknete Substanz die Eigenschaft noch besafs, das Phloridzin mit seinen Haupteigenschaften zu reproduciren.

0,942 verloren in dem Liebig'schen Austrocknungsapparat, der in eine kochende gesättigte Auflösung von Kochsalz gestellt war, 0,073 = 7,7 pCt. — 0,740 verloren in demselben Apparat bei 140° 0,059 = 7,9 pCt. — 1,857 verloren bei 160° 0,145 = 7,8 pCt. — Endlich wogen 1,710, nach dem Trocknen auf gleiche Weise bei 175°, 1,578 = 7,7 pCt. Verlust.

Untersuchen wir nun der Reihe nach jeden der durch die Einwirkung der Wärme erzeugten Körper.

Der erste, d. h. die bei 106° geschmolzene und bei 130° wieder festgewordene Materie, besitzt alle Eigenschaften des

Digitized by Google

Phloridzins selbst. In Wasser oder Alkohol aufgelöst, erhält man daraus unverändertes und krystallisirtes Phloridzin.

Der zweite, durch Schmelzen des vorhergehenden entstandene, besitzt noch alle chemischen Eigenschaften des Phloridzins. Er zersetzt sich in der That, durch Säuren in Phloretin und in Traubenzucker, wie man diefs später bei Untersuchung der Einwirkung der Säuren auf das Phloridzin sehen wird; er verbindet sich eben so mit Bleioxyd, zu einem Salz, welches gerade so zusammengesetzt ist, wie das Phloridzinbleioxyd selbst. Er ist aber, im frisch bereiteten Zustande, weniger löslich in Wasser als das Phloridzin und setzt sich aus seiner Auflösung ohne krystallinische Form ab. Ueberläfst man aber die verdünnte Auflösung dieses Körpers der Verdampfung, so krystallisirt er sehr oft; kocht man die wässrige Auflösung einige Zeit, so erlangt er wieder die Eigenschaft zu krystallisiren. Mufs man in diesem Körper nicht einen Fall von Dimorphismus sehen?

Der letztere endlich besitzt nichts mehr von den Eigenschaften des Körpers, woraus er entstanden ist. Er ist dunkelroth, kaum löslich in kochendem Wasser; in Alkohol und alkalischen Auflösungen löst er sich dagegen auf oder zersetzt sich durch Säuren nicht mehr, wie das Phloridzin, in Phloretin und in Traubenzuker.

Ich habe die Untersuchung dieses Körpers nicht so weit ausgedehnt, als er zu verdienen scheint. Wenn man durch Rechnung die Quantität Wasser sucht, welchen das krystallisirte Phloridzin in 100 Th. verlieren würde, um wasserfreies Phloridzin zu bilden, oder wenigstens so wie es in der Bleiverbindung enthalten ist, so findet man, dafs diefs 15,0 pCt. seyn würden. Der Versuch gab nun 15,3 pCt. Wenn also dieser Körper das wasserfreie Phloridzin ist, so könnte man vermuthen, dafs er sich zum wasserhaltigen Phloridzin verhält, wie der Caramel zum Zucker.

Digitized by Google

Kehren wir nun zum Wasserverlust des Phloridzins zurück und suchen wir mit seiner Hülfe dessen wahres Aequivalent festzustellen. Bei allen Bestimmungen betrug der Verlust 7,7—7,9 pCt.

Berechnet man, welcher Aequivalentenzahl Wasser das Mittel dieser verschiedenen Verluste entspricht, indem man immer die Formel $C_{32}\ H_{42}\ O_{18}$ beibehält, so findet man sie = 3 Atomen Wasser. Diese Zusammensetzung gibt einen Verlust von 7,5 pCt. Wasser.

Die Elementaranalyse des getrockneten Phloridzins beweist, dafs diefs in der That die Zusammensetzung ist; nämlich:

I. 0,306 (bei 110°) gaben 0,159 Wasser und 0,611 Kohlens.
II. 0,346 (bei 160°) „ 0,180 „ „ 0,732 „
III. 0,400 (bei 160°) „ 0,202 „ „ 0,840 „

Diefs entspricht nun:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
32 At. Kohlenstoff .	2448,64	58,6	58,2	58,6	58,1
36 — Wasserstoff .	225,00	5,4	5,7	5,7	5,6
15 — Sauerstoff . .	1500,00	36,0	36,1	35,7	36,3
	4173,64	100,0	100,0	100,0	100,0.

Vergleicht man nun die Formel des krystallisirten Phloridzins mit der der ausgetrockneten Substanz, und die Formel der letzteren mit der des wasserfreien Phloridzins, so bemerkt man, dafs das krystallisirte Phloridzin in der Wärme 3 At. Wasser verliert, und dafs dieses dann seinerseits, durch seine Verbindung mit Bleioxyd, noch 3 weitere Atome Wasser abgibt. Man hat also:

$C_{32}\ H_{30}\ O_{12}$ . . . . . = wasserfreies Phloridzin
$C_{32}\ H_{30}\ O_{12} + 3\ H_2O$ . . = getrocknetes Phloridzin
$C_{32}\ H_{30}\ O_{12} + 3\ H_2O + 3$ aq. = krystallisirt. Phloridzin.

Man könnte die Zusammensetzung dieses Körpers noch

Digitized by Google

auf eine andere Weise betrachten und annehmen, dafs 2 (C_{16} H_{15} O_6) sich verbänden mit 3 At. Wasser zu dem trockenen Phloridzin, welches dann seinerseits 3 At. Krystallwasser aufnähme. — Aber die Einwirkung des Ammoniaks, der Luft und des Wassers zusammengenommen, machen diese Interpretation wenig wahrscheinlich.

Einwirkung der Säuren auf das Phloridzin.

Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure lösen das Phloridzin, welches auch ihre Concentration seyn mag, in der Kälte ohne die geringste Veränderung auf. Bei längerer Berührung damit wird es in Traubenzucker und in das andere krystallisirte Product zersetzt, welches bei Einwirkung aller verdünnten Säuren, Salpetersäure und Chromsäure ausgenommen, auftritt.

Verdünnte wässrige Mineralsäuren und selbst Kleesäure lösen es in der Kälte auf; es reicht aber hin, die saure Auflösung auf 80 — 90° zu erwärmen, um darin, unter Verlust ihrer Durchsichtigkeit, einen krystallinischen Niederschlag hervorzubringen, die keineswegs mehr Phloridzin ist.

Die rückständige saure Flüssigkeit mit einer Base neutralisirt, welche mit der angewendeten Säure ein unlösliches Salz bildet, hinterläfst nach dem Verdampfen eine weifse, schwierig krystallisirbare, zuckerartige Materie, fähig in Gährung überzugehen und welche in der That nichts anders ist als Traubenzucker, wie diefs die folgenden Resultate beweisen.

0,350 gaben 0,228 Wasser und 0,463 Kohlensäure.

Diefs entspricht der Formel des Traubenzuckers, nämlich:

		berechnet	gefunden
12 At. Kohlenstoff	918,24	— 36,8	— 36,6
28 — Wasserstoff	174,70	— 7,0	— 7,2
14 — Sauerstoff	1400,00	— 56,2	— 56,2
	2492,94	— 100,0	— 100,0.

Digitized by Google

Phloretin.

Das Phloretin, denn mit diesem Namen will ich den in dem Vorhergehenden durch Einflufs verdünnter Säuren erzeugten Körper bezeichnen, ist weifs, in kleinen Blättchen krystallisirt, von zuckrigem Geschmack, fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in kochendem Wasser und Aether; löslich in jedem Verhältnifs in Alkohol, Holzgeist und heifser concentrirter Essigsäure, woraus es sich in kleinen, sehr glänzenden krystallinischen Körnern absetzt.

Bis zu 160° erhitzt, so wohl für sich, als in Verbindung mit Bleioxyd, verliert es kein Wasser. Bei 180° schmilzt es. Ueber diese Temperatur hinaus zersetzt es sich gänzlich.

Concentrirte, den Sauerstoff nur schwierig abgebende, Säuren lösen es ohne Veränderung auf. Concentrirte oder verdünnte Salpetersäure zersetzt es unter Bildung desselben rothen Körpers, den dieselbe Säure aus Phloridzin erzeugt. Chromsäure verwandelt es in Ameisensäure und Kohlensäure. Bei Abhaltung der Luft wird es von alkalischen Auflösungen ohne Veränderung aufgenommen, wodurch sie einen sehr deutlichen süfsen Geschmack bekommen. Bei Luftzutritt absorbiren diese Auflösungen Sauerstoff; das Phloretin, welches sie enthalten, verwandelt sich in einen orangefarbenen Körper, den ich nicht untersucht habe, welchen ich aber für denselben halte, der sich aus dem Phloridzin bei Einwirkung von Alkalien, Luft und Wasser bildet.

Leitet man einen Strom von Ammoniakgas über das Phloretin, so wird es rasch absorbirt. Die Materie erhitzt sich, wird flüssig, und bleibt so lange in diesem Zustande, als noch Absorption statt findet. Nach der Saturation wird die Materie wieder fest, ohne krystallinisches Ansehen. Das Phloretin verliert hierbei kein Wasser, nimmt aber 14,18 oder 13,5 pCt. Ammoniak auf, wie diefs die folgenden Resultate beweisen.

Digitized by Google

0,550 Phloretin wogen nach der Absorbt. 0,628 = 14,1 pCt.
0,600 — — — 0,681 = 13,5 —

Berechnet man hieraus das Atomgewicht des Phloretins, so findet man es ohngefähr = 1400.

In concentrirtem Ammoniak löst sich das Phloretin auf, fällt aber nach einigen Augenblicken in Verbindung damit nieder. Dieser Niederschlag bildet kleine, glänzende, gelbe Körner; an der Luft verliert er seinen Ammoniakgehalt, eben so beim Erhitzen der wässrigen Auflösung. Diese Auflösung fällt Mangan-, Eisen-, Zink-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze.

Die Analyse des Phloretins gab folgende Resultate:

I. 0,300 gaben 0,142 Wasser und 0,715 Kohlensäure.
II. 0,426 „ 0,208 „ „ 1,008 „
III. 0,400 „ 0,195 „ „ 0,950 „

Diese Resultate stimmen mit der Formel C_6 H_6 O_2. Aber das aus der Ammoniakverbindung abgeleitete Atomgewicht zeigt, dafs sie viermal so grofs genommen werden mufs, in der Voraussetzung, dafs es ein zweibasisches Salz sey; die Bildung des Phloretins nöthigt, darin etwas weniger Wasserstoff anzunehmen. Man hätte also:

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
24 At. Kohlenstoff .	1836	— 66,2	— 65,9	— 65,4	— 65,7
22 — Wasserstoff	137	— 4,9	— 5,2	— 5,4	— 5,4
8 — Sauerstoff .	800	— 28,9	— 28,9	— 29,2	— 28,9
	2773	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Bleiverbindung des Phloretins gab mir folgende Resultate:

I. 0,300 dargestellt durch Fällung einer überschüssigen Auflösung der Ammoniakverbindung des Phloretins mit basisch essigsaurem Bleioxyd, und Trocknen bei 140°, gaben 0,276 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,278 gaben 0,260 schwefelsaures Bleioxyd.

Digitized by Google

0,702, entsprechend 0,219 organischer Materie, gaben 0,107 Wasser und 0,517 Kohlensäure.

Diefs entspricht ziemlich der folgenden Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
24 At. Kohlenstoff . .	1836,4	— 22,0 —	„	— 20,37
22 — Wasserstoff . .	137,5	— 1,6 —	„	— 1,69
8 — Sauerstoff . . .	800,0	— 9,7 —	„	— 9,24
4 — Bleioxyd . . .	5578,0	— 66,7 —	67,9	— 68,70
	8351,9	100,0	100,0	100,00.

Der Verlust an Kohlenstoff, welchen die Analyse gibt, rührt sicher daher, dafs das Bleisalz eine Spur Bleioxyd enthielt. Die Formel gibt in der That 66,8, während der Versuch 68,7 gab. Nimmt man aber auf das Bleioxyd keine Rücksicht, und berechnet nur die durch die vorhergehende Analyse für die organische Materie, welche das Salz enthält, erhaltenen Daten, so bekommt man in 100 Th.:

Kohlenstoff	65,32
Wasserstoff	5,42
Sauerstoff	29,26
	100,00

was mit der Formel des Phloretins übereinstimmt.

Bemerkenswerth ist es, dafs das Phloretin bei seiner Verbindung mit Bleioxyd kein Wasser verliert.

Dasselbe beobachtet man in dem Silbersalz: auch gebe ich die folgende Analyse nur, um zu beweisen, dafs diefs in der That seine Zusammensetzung ist; die Unbeständigkeit des Silbersalzes erlaubte mir nicht, hieraus das Aequivalent des Phloretins auszumitteln, da die Menge des Silberoxyds immer wechselt.

0,500 Phloretinsilberoxyd, die durch Zersetzung der Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt waren, gaben 0,133 metallisches Silber.

Digitized by Google

0,475, entsprechend 0,340 organischer Materie, gaben 0,172 Wasser und 0,799 Kohlensäure. Diefs gibt in 100 Th.:

Kohlenstoff	65,0
Wasserstoff	5,6
Sauerstoff	29,4
	100,0

was wiederum mit der Analyse des freien Phloretins übereinstimmt.

Bei Vergleichung der Formel des Phloridzins, $C_{32} H_{42} O_{18}$, mit der des Phloretins, $C_{24} H_{22} O_8$, bemerkt man, dafs das Phloridzin durch Einwirkung der Säuren Kohlenstoff und Wasserstoff und Sauerstoff verliert, in den Verhältnissen, wo sie Wasser bilden.

Der directe Versuch gab Traubenzucker; folgende Gleichung versinnlicht diese Zersetzung:

trocknes Phloridzin. Phloretin. $\frac{1}{3}$ At. wasserfr. Traubenzucker.

$$C_{32} H_{36} O_{16} = C_{24} H_{22} O_8 + C_8 H_{14} O_7$$

Nimmt man den Zucker als fertig gebildet darin an, so entspräche das getrocknete Phloridzin in der Reihe der Verbindungen des Traubenzuckers, dem Bleisaccharat, $C_{24} H_{22} O_8$, mit 2 At. Bleioxyd.

Die Zersetzung des Phloridzins in Traubenzucker und in Phloretin, scheint defshalb merkwürdig, weil dieses Resultat gewifs die Vorstellung ändern wird, die man sich von der Bildung des Zuckers in den Früchten gemacht hat. Man darf sich überhaupt fragen, ob der Zucker, der sich in den Früchten vorfindet, nicht von der zersetzenden Einwirkung der Säuren herrührt, die auch immer in diesen Früchten vorhanden sind, auf bis jetzt noch nicht isolirte oder in dieser Richtung untersuchte Materien.

Das Studium der Einwirkung von Säuren und Basen auf einige neutrale organische Substanzen bestärkt diese Ansicht

Digitized by Google

und beweist selbst, dafs diese Wirkungsweise ziemlich allgemein ist. Hat Herr Piria kürzlich bei Einwirkung von Säuren auf das Salicin nicht Traubenzucker und einen harzartigen Körper erhalten? Die von Hrn. Liebig, durch Behandeln des Gerbstoffs mit Säuren und Basen erhaltene Gallussäure, wird sie nicht das Resultat einer ähnlichen Zersezzung seyn und wird der Verlust an Kohlenstoff und Wasser, den sie erleidet, nicht dazu verwendet worden seyn, um Zukker zu bilden? Gehört die von Fremy gefundene Aesculinsäure nicht in dieselbe Körperklasse? Alles diefs ist wahrscheinlich; allein nur Versuche können es beweisen.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Phloridzin. — Phloretinsäure.

Verdünnte Salpetersäure löst, wie alle Säuren, das Phloridzin in der Kälte ohne Veränderung auf. Bei längerer Berührung damit wird es indessen zersetzt.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt es augenblicklich unter Entwickelung von Stickoxydgas, Kohlensäure und Bildung von Kleesäure und einer dunkelrothen Materie. Diese Materie stellt, nach dem Waschen mit Wasser, Auflösen in einem Alkali und Niederschlagen durch eine Säure, die *Phloretinsäure* dar. Sie ist flohfarben, sammtartig, unkrystallisirbar; zersetzt sich bei 150° unter Bildung von Stickoxydgas; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Holzgeist und Alkalien; unlöslich in verdünnten Säuren, löslich aber in concentrirter Schwefelsäure, welcher sie eine blutrothe Farbe ertheilt. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie bei fortgesetztem Kochen unter Bildung von Kleesäure und einer Spur einer bitteren Materie, welche man für Kohlenstickstoffsäure hielt.

Aus Phloridzin oder Phloretin bereitet, liefert dieser Körper bei der Analyse immer dieselben Resultate.

Digitized by Google

I. 0,400 gaben 0,798 Kohlensäure und 0,137 Wasser.
II. 0,463 „ 0,927 „ „ 0,158 „
III. 0,500 „ 0,989 „ „ 0,170 „
IV. 0,653 „ 32 C. C. Stickgas bei 11° C. und u. 754m B.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
24 At. Kohlenstoff	1836 —	55,1 —	55,2 —	55,4 —	55,6
20 — Wasserstoff	125 —	3,7 —	3,8 —	3,7 —	3,77
2 — Stickstoff .	177 —	5,3 —	35,2 —	„ —	„
12 — Sauerstoff .	1200 —	35,9 —	5,8 —	„ —	„
	3338	100,0	100,0.		

Vergleicht man diese Formel mit der des Phloretins, so sieht man, dafs jedes Atom Phloretin 2 At. Wasserstoff verliert und $N_2 O_4$ aufnimmt, ganz übereinstimmend mit der Substitutionstheorie.

Die primitive Einwirkung der Salpetersäure auf das Phloridzin wäre also dieselbe, wie die der anderen Säuren; Kleesäure und Phloretinsäure wären das Resultat der nachfolgenden Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker und das Phloretin, nämlich:

$$\text{Phloridzin} = \begin{cases} \text{Zucker} = \text{Kleesäure, Kohlensäure, Wasser} \\ \text{Phloretin} = \text{Phloretinsäure} \end{cases}$$

oder

$$\overbrace{C_{24} H_{22} O_8}^{\text{Phloretin.}} - H_2 + N_2 O_4 = \overbrace{C_{24} H_{20} N_2 O_{12}}^{\text{Phloretinsäure.}}.$$

Einwirkung des Ammoniaks.

Das krystallisirte Phloridzin absorbirt 10 — 12 pCt. Ammoniakgas, indem es zuerst darin schmilzt und nach der Sättigung zu einer farblosen Masse gesteht.

Digitized by Google

An trockener Luft erleidet dieser Körper keine Veränderung; an feuchter Luft oder beim Benetzen der Verbindung wird die Farbe des Phloridzins immer dunkler, indem es vom Zeisiggelben übergeht in Orange, Roth, Purpurroth und dann Dunkelblau. Während dieser Einwirkung geht eine starke Sauerstoffabsorption vor sich. — Die Untersuchung dieses Körpers ist leider sehr schwierig, da seine Darstellung die äufserste Vorsicht erfordert.

Wenn diese so erhaltene blaue Masse immer gleichförmig wäre oder wenn sie der einzige Körper wäre, der sich bilden könnte, so würde nichts leichter seyn. Es entsteht aber, bei der Zersetzung des blauen Körpers durch dieselben Agentien, welche seine Bildung bedingt haben, ein anderer daraus. Auch begegnete es mir oft, den blauen Körper ganz zu verlieren und nur das Product zu erhalten, welches aus der Zersetzung des letzteren hervorging.

Diese Zersetzung ist unvermeidlich, wenn man sich anstatt der atmosphärischen Luft, des reinen Sauerstoffgases bedienen will; die blaue Materie wird alsdann in demselben Maafse zersetzt, als sie sich bildet.

Das sicherste Verfahren zu seiner Darstellung ist indefs das folgende: Ich brachte unter eine Glocke von ohngefähr 6 Liter Inhalt eine Schale, die eine Auflösung eines Ammoniaksalzes enthielt, aus welchem ich nach Willkühr Ammoniak entwickeln konnte. Ueber diese Schale stellte ich so viele Tassen, die eine von der anderen durch eine Glasplatte getrennt, als die Glocke aufnehmen konnte. Ich bedeckte endlich den Boden jeder Tasse ganz leicht mit feuchtem Phloridzin, und stellte das Ganze, um die darin befindliche Luft so feucht als möglich zu erhalten, über eine grofse mit Wasser gefüllte Schüssel.

Nach so vorgerichtetem Apparat wurde das Ammoniak aus dem Ammoniaksalz mittelst hineingeworfener Stücke Kali

Digitized by Google

entwickelt, und 24 Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die in den Tassen enthaltene Materie schon in eine dicke, sehr dunkle Flüssigkeit umgewandelt. Es wurde nun das Ganze umgerührt, von neuem Ammoniak entwickelt und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Nach 4—5tägiger Einwirkung besafs das Ganze so, je nach der Temperatur der Luft und je nachdem die Masse mehr oder weniger umgerührt worden war, das Ansehen eines sehr dicken fast schwarzen Syrups.

Diese Flüssigkeit ist, wie schon früher angedeutet, nicht eine blofse Auflösung eines einzigen Körpers. Sie enthält, aufser freiem Ammoniak und diesem neuen Farbstoff, noch unzersetztes Phloridzin. Es ist nothwendig, dafs von diesem darin zurückbleibt, denn es ist das einzige Mittel, was ich auffinden konnte, um den Farbstoff vor seiner Zersetzung zu bewahren.

Es findet sich indessen darin, aller genommenen Vorsichtsmafsregeln ungeachtet, immer eine kleine Menge eines rothbräunlichen, bitteren, in Alkohol wenig, aber doch viel mehr als der blaue Farbstoff, löslichen Materie. Sie bildet sich besonders an den Rändern der Tassen und man bemerkt sie leicht, wenn man den Apparat nach einer gewissen Zeit der Einwirkung näher betrachtet. Man mufs dieses Product sorgfältig wegnehmen; denn ist es einmal beigemischt, so ist es nur schwierig und vielleicht unmöglich, völlig von dem eigentlichen Farbstoffe zu trennen.

Eine Untersuchung der aus dieser Einwirkung hervorgehenden Producte hat mir gezeigt, dafs der blaue Körper, welcher in der Materie sich findet, so wie sie bei der Reaction erhalten wird, von den ihn begleitenden Materien durch starken Alkohol geschieden werden kann, vorausgesetzt, dafs diese Masse keinen grofsen Ueberschufs von Ammoniak enthält. Da ich fürchtete, die Materie durch Wärme zu zersetzen, so

Digitized by Google

brachte ich sie einige Zeit in den leeren Raum über Schwefelsäure. Als hierdurch der gröfste Theil des Ammoniaks entfernt war, gofs ich die in etwas Wasser zertheilte Materie in einen grofsen Ueberschufs von Alkohol und erhielt so einen sehr schön blauen Niederschlag. Durch diese erste Behandlung wurde das beigemengte Phloridzin abgeschieden, da es in Alkohol leicht löslich ist, ebenso ein grofser Theil des extractartigen Körpers, der sich darin befindet.

Nach dem Abfiltriren und Waschen der Materie mit neuem Alkohol wurde sie zwischen vielfach gelegtem Löschpapier gepreſst, und darauf mit fast wasserfreiem Alkohol gekocht, um ihm die letzten Spuren darin löslicher Materie zu entziehen. Nach der Auflösung in etwas ätzendem Ammoniak und Verdampfen unter einer Glocke, die Stücke von Kali enthielt, besitzt diese Materie die Eigenschaften eines festen, unkrystallisirbaren Körpers, von bitterem ammoniakalischem Geschmack und purpurblauer Farbe mit kupfrigem Reflex; unveränderlich an trockener Luft, leichtlöslich in kaltem Wasser, welchem sie eine prächtige blaue Farbe ertheilt. Diese Auflösung läfst beim Erwärmen Ammoniak fahren, wobei ein rother Körper niederfällt.

Dieser ist unlöslich in Alkohol, Holzgeist und Aether. In der Wärme verliert er Wasser und Ammoniak; Chlor entfärbt ihn augenblicklich. Verdünnte Säuren schlagen daraus eine so intensiv rothe Materie nieder, dafs sie fast schwarz erscheint. Concentrirte Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, lösen ihn ohne Veränderung unter blutrother Färbung auf; Alkalien entwickeln aus diesen Auflösungen Ammoniak, die vollkommen roth bleiben, wenn alles Ammoniak daraus verjagt ist.

Mit einer desoxydirenden Materie behandelt, wird er augenblicklich farblos. Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak bewirken dasselbe, unter gleichzeiti-

Digitized by Google

gem Absatz von Schwefel. Auch in Kali gelöstes Zinnoxydul entfärbt diesen Körper.

Die farblose Auflösung absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und wird wieder schön blau. Mit Thonerdehydrat wird die Auflösung ebenfalls entfärbt, indem sich die Thonerde blau färbt und Ammoniak frei wird.

Die Auflösung schlägt Eisen-, Zink-, Blei- und Silbersalze nieder, indem ein entsprechendes Ammoniaksalz in Auflösung bleibt.

Ohne Zweifel ist diese Materie das Ammoniaksalz eines neuen Farbstoffes, den ich *Phloridzein* nennen will.

Seine Analyse gab mir die folgenden Resultate:

I. 0,300 gaben 0,500 Kohlensäure und 0,170 Wasser.
0,400 „ 22,37 C. C. feuchtes Stickgas bei 16° und 0,759 m Druck.

II. 0,350 gaben 0,578 Kohlensäure und 0,198 Wasser.
0,479 „ 28 C. C. Stickgas bei 19,5° und 0,764 m Druck.

III. 0,400 gaben 0,655 Kohlensäure und 0,224 Wasser.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
32 At. Kohlenstoff	2448,64	— 46,0	—	46,1	— 45,7	— 45,0
50 — Wasserstoff	312,00	— 5,8	—	6,2	— 6,2	— 6,2
4 — Stickstoff	354,00	— 6,6	—	6,2	— 6,8	— „
22 — Sauerstoff	2200,00	— 41,6	—	41,8	— 41,3	— „
	5314,64	100,0		100,0	100,0.	

Diese Formel entspräche dem Phloridzin, zu welchem $N_4 H_8 O_4$ hinzugetreten wären, wir werden aber veranlafst seyn, sie etwas zu modificiren.

Phloridzein.

Der rothe Niederschlag, welchen Säuren in der Auflösung des vorhergehenden Körpers bewirken, bildet das *Phloridzein.*

Digitized by Google

Das Verfahren, dessen ich mich bediente, um mir das Phloridzein zu den nachstehenden Analysen zu verschaffen, war folgendes:

Nachdem das durch Einwirkung von feuchtem Ammoniak und Luft auf das Phloridzin gebildete rohe Product durch Alkohol niedergeschlagen und sorgfältig mit demselben Lösungsmittel gewaschen worden war, löste ich die Materie in der geringsten Menge Wassers, und fügte zu dieser Auflösung tropfenweise mit Essigsäure angesäuerten Alkohol. Der entstandene Niederschlag ist, nach dem Auswaschen mit mehr und mehr concentrirtem Alkohol, das reine Phloridzein oder wenigstens so rein als ich es erhalten konnte.

Man mufs sich wohl hüten zu der Auflösung, aus welcher man das Phloridzein fällen will, einen Ueberschufs von angesäuertem Alkohol hinzuzusetzen.

Das Phloridzein ist fest, unkrystallisirbar; sein äufseres Ansehen ist verschieden, je nach dem Zustand, in welchem es untersucht wird. In Masse hat es das Ansehen eines rothen Harzes, von glänzendem Bruch; dünne Stücke davon sind durchsichtig, von der Farbe des Santelholzes. In Pulverform ist es weniger durchsichtig und gleicht vollkommen dem von Robiquet durch Einwirkung derselben Agentien auf das Orcin gebildeten Orcein.

Es ist schwach bitter; in höherer Temperatur zersetzt es sich, ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Kochendes Wasser löst es unter rother Färbung auf; kaltes Wasser löst es viel weniger. Alkohol, Holzgeist und Aether färben sich kaum damit.

Chlor zersetzt es augenblicklich; das Verhalten gegen Säuren ist aus dem, was wir von der Ammoniakverbindung gesagt haben, bekannt. Durch Alkalien verliert es bei Luftzutritt seine rothe Farbe und verwandelt sich in eine bräunliche Materie.

Digitized by Google

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,334 gaben 0,592 Kohlensäure und 0,170 Wasser.
0,331 „ 14,5 C. C. Stickgas bei 18° u. 0,759m Druck.
II. 0,250 „ 0,442 Kohlensäure.
0,426 „ 20 C. C. Stickgas bei 18° u. 0,765m Druck.
III. 0,305 „ 0,533 Kohlensäure und 0,160 Wasser.
0,405 „ 18 C. C. Stickgas bei 15° u. 0,750m Druck.
IV. 0,354 „ 0,930 Kohlensäure und 0,185 Wasser.
V. 0,302 „ 0,153 „

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
64 At.	Kohlenstoff	4897	48,0	49,0	48,8	48,1	49,2	„
90 —	Wasserstoff	562	5,5	5,6	„	5,8	5,7	5,6
6 —	Stickstoff	531	5,1	5,0	5,4	5,1	„	„
42 —	Sauerstoff	4200	41,4	41,4	„	41,0	„	„
		10190	100,0	100,0	„	100,0	„	„

Zur Feststellung dieser Formel verband ich das Phloridzein mit Silberoxyd, indem ich die Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd fällte. Der blaue, nicht mit Wasser gewaschene Niederschlag, weil dieses ihn zersetzt, wird so gut wie möglich gepreſst, um das salpetersaure Ammoniak und das überschüssige Silbersalz zu entfernen, und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Er bildet dann ein wirkliches Silbersalz von pechschwarzer Farbe. Seine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,400 gaben 0,091 metallisches Silber.
0,400 „ 0,162 Wasser und 0,551 Kohlensäure.
II. 0,400 „ 0,087 metallisches Silber.
0,400 „ 0,159 Wasser und 0,541 Kohlensäure.
III. 0,120 „ 0,026 metallisches Silber.
0,381 „ 0,135 Wasser.

Digitized by Google

IV. 0,367 gaben 0,132 Wasser.

I. 0,351 „ 12,5 C. C. Stickgas bei 16° u. 0,864m Druck.

II. 0,293 „ 10,625 „ „ „ 15° u. 0,765m Druck.

Dieſs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
64 At.	Kohlenstoff	4897 — 38,1	— 38,1	— 37,4	— „	— „
86 —	Wasserstoff	537 — 4,1	— 4,4	— 4,3	— 3,9	— 4,0
6 —	Stickstoff .	531 — 4,1	— 4,2	— 4,3	— „	— „
40 —	Sauerstoff	4000 — 31,1	— 28,9	— 30,5	— „	— „
2 —	Silberoxyd	2903 — 22,6	— 24,4	— 23,5	— 23,2	— „
		12868 100,0	100,0	100,0		

Die durch die Analyse der Bleiverbindung des Phloridzeins, welche durch Zersetzung des phloridzeinsauren Ammoniaks mit dreifach basischem essigsauren Bleioxyd dargestellt war, erhaltenen Resultate stimmen vollkommen mit dieser Formel überein; man erhielt nämlich:

I. Von 0,500 bei 135° im leeren Raume getrockneter Materie 0,211 schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,529 gaben 0,222 schwefelsaures Bleioxyd.

Dieſs gibt in Procenten:

	I.	II.
Bleioxyd	30,55	— 30,87

was mit der Formel $C_{64}\,H_{84}\,N_6\,O_{39}$, 3 PbO übereinstimmt. Diese gibt:

		in 100 Th.
$C_{64}\,H_{84}\,N_6\,O_{39}$	= 9853,2	
3 PbO	= 4183,5	— 29,8.
	14036,7.	

Stellt man die verschiedenen Resultate zusammen, so hat man:

Digitized by Google

$C_{64} H_{90} N_6 O_{42} + 2 H_2O$ = freies Phloridzein.
$C_{64} H_{86} N_6 O_{40} + 2 AgO$ = Phloridzein-Silberoxyd
$C_{64} H_{84} N_6 O_{39} + 3 \dot{P}bO$ = Phloridzein-Bleioxyd
$C_{64} H_{90} N_6 O_{42} + N_2 H_6, H_2O$ = Ammoniaksalz.

Die Chemiker werden einsehen, mit welchem Vorbehalt ich diese Formeln vorschlagen mufs; sie werden die Schwierigkeiten eines Gegenstandes mit in Betracht ziehen, welchen ich nicht zu meiner ersten Arbeit gewählt haben würde, wenn ich nicht in gewisser Art, als Mitarbeiter an der Entdeckung des Phloridzins, die Verbindlichkeit auf mich genommen hätte, die Kenntnifs seiner Eigenschaften zu erweitern.

Ich habe mich im Laufe dieser Abhandlung darauf beschränkt, die Analysen durch, so zu sagen rohe, Formeln auszudrücken. Wenn diese später irgend eine Modification erleiden sollten, so wage ich zu hoffen, dafs die Sorgfalt, welche ich auf die Ausführung der Analysen selbst verwendet habe, sie vor jeder bedeutenden Veränderung schützen werde.

Einwirkung der Alkalien.

Das Phloridzin löst sich in Alkalien leicht auf, ohne dafs es davon verändert wird. Die Auflösungen sind alle blafsgelb gefärbt, und lassen sich bei Abschlufs von Sauerstoff, unendlich lang aufbewahren. Setzt man zu einer, seit 8 Monaten bereiteten Auflösung eine Säure, so schlägt sich krystallisirtes Phloridzin nieder. Eine kochende Kalilauge von 45° Baumé scheint wie die Säuren zu wirken, indem sie den Zucker in eine schwarze Säure umwandelt.

Die Alkalien begünstigen nicht allein die Auflösung des Phloridzins, sondern dieses erleichtert auch die Auflösung der Basen. Setzt man Phloridzin zu einer Kalkmilch, so verschwindet diese nicht allein, sondern es hat sich gleichzeitig auch viel Kalk aufgelöst. Verdampft man diese Auflösung rasch

Digitized by Google

unter der Luftpumpe, so erhält man eine gelbe krystallinische Masse. Ihre Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 1,246 gaben 0,457 schwefelsauren Kalk.

II. 1,500, dargestellt durch Niederschlagen einer überschüssiges Phloridzin enthaltenden Auflösung von Phloridzinkalk mit Alkohol, gaben 0,540 schwefelsauren Kalk. Diefs gibt in 100 Th.:

	I.	II.
Kalk	15,2	— 14,9

und entspricht einer zweibasischen Verbindung des bei 106° getrockneten Phloridzins; nämlich:

$C_{32}\ H_{36}\ O_{15}$	4173,6
2 CaO	712,0 — 14,6
	4885,6.

Die Kalkverbindung des Phloridzins besitzt, wie das Kalksaccharat die Eigenschaft eine sehr beträchtliche Quantität Kupferoxydhydrat aufzulösen. Ich habe diese Verbindung nicht untersucht.

Wie der Kalk, so verbinden sich auch Baryt und Strontian mit dem Phloridzin.

Die Barytverbindung erhält man von sehr constanter Zusammensetzung durch Fällung einer Auflösung von Phloridzin in Holzgeist mit einer Auflösung von Baryt in derselben Flüssigkeit. Der mit Holzgeist gewaschene, rasch gepreſste und bei Luftausschluſs getrocknete Niederschlag ist das Barytsalz; es hält immer noch etwas Holzgeist zurück. Seine Analyse gab:

I. 0,320 gaben 0,147 schwefelsauren Baryt.

II. 1,000 „ 0,458 „ „

III. 0,922 „ 0,420 „ „

IV. 0,700, entsprechend 0,491 organischer Materie, gaben 0,260 Wasser und 1,035 Kohlensäure.

Digitized by Google

Dieſs macht in 100 Th.:

	I.	II.	III.	IV.
Baryt	30,19	30,05	29,8	„
Kohlenstoff . . .	„	„	„	58,34
Wasserstoff . . .	„	„	„	5,8
Sauerstoff . . .	„	„	„	35,8

was übereinstimmt mit der Analyse des trockenen Phloridzins und für den Baryt mit der Formel:

$C_{32} H_{36} O_{15}$ . . .	4173,7	
2 BaO	1913,7	— 31,1
	6087,3.	

Setzt man die Auflösungen der Verbindungen des Phloridzins mit Alkalien der Luft aus, so absorbiren sie rasch Sauerstoff, indem sich ihre gelbe Farbe in eine rothbräunliche umändert; ihre starke alkalische Reaction verschwindet hierbei fast vollkommen. Es bildet sich bei dieser Reaction Kohlensäure, Essigsäure und ein rothbräunlicher Farbstoff. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Elemente, die unter Einfluſs der Säuren in Zucker übergehen, sich in Essigsäure und das Phloretin in die bräunliche Materie verwandeln. Dieselbe Materie bildet sich auch, wenn man das Phloretin dem Einflusse der feuchten Luft und eines Alkali's aussetzt. Es spricht diese Einwirkung noch dafür, dafs, wie schon erwähnt, die Alkalien sich gegen das Phloridzin wie die Säuren verhalten.

(Annal. de Chimie et de Phys. Bd. LXIX. S. 367.)

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung des Phloridzins und seiner Zersetzungsproducte;

von *Justus Liebig*.

Die Aehnlichkeit in den äufseren Eigenschaften, so wie das dem Salicin so ähnliche Verhalten gegen Säuren, hatte schon Mulder veranlafst, Beziehungen zwischen dem Phloridzin und Salicin aufzusuchen, seine Analysen sind gewissermafsen der theoretische Ausdruck für seine Ansicht, allein sie unterstützen sie nur unter andern Voraussetzungen. Mulder hat in seinen Analysen zwischen beiden den Unterschied gefunden, dafs das krystallisirte Phloridzin die Elemente von einem Atom Wasser mehr enthält als das krystallisirte Salicin, und dafs beide in der Bleiverbindung einerlei Zusammensezzung haben, indem nämlich das Salicin 2 Atome, das Phloridzin 3 Atome Wasser verliert.*)

Ich habe, wie Mulder, diese beiden Materien ebenfalls zu einer Familie gehörend betrachtet und beide defshalb in dem Handbuch von Geiger nebeneinander gestellt abgehandelt. Die neuen Untersuchungen von Stafs gaben mir Veranlassung, das gemeinschaftliche Band zwischen beiden aufzusuchen und die Beziehung, in der sie gegen einander stehen, aufser allen Zweifel zu stellen.

Das Phloridzin ist nämlich Salicin plus 2 At. Sauerstoff, seine wahre Formel demgemäfs $C_{42} H_{58} O_{24}$; man erhält darnach folgende Zahlen für seine procentische Zusammensetzung:

		berechnet	Mittel von Stafs Analyse.	Mittel von Mulder's Analyse.
C_{42}	3221,027 —	53,83 —	54,02 —	53,77
H_{58}	365,905 —	6,05 —	6,12 —	6,09
O_{24}	2400,000 —	40,12 —	39,86 —	40,14
	5986,932 —	100,00 —	100,00 —	100,00.

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXIX. S. 298.

Digitized by Google

Diese Formel ist nicht allein, wie man leicht bemerkt, der nächste Ausdruck für die von so verschiedenen Beobachtern erhaltenen Resultate, sondern sie ist auch der Schlüssel zu allen von Stafs beobachteten Zersetzungen und Transformationsproducten.

Das Phloridzin verliert bei 106° getrocknet, nach Stafs 7,6 bis 7,9 pCt. Wasser, nach Mulder 7,74 pCt., Erdmann erhielt 7 pCt. Dieser Wasserverlust beträgt 4 Atome. Das getrocknete Phloridzin ist zusammengesetzt aus:

		berechnet	Stafs.	Muld.	Erdm.
42 At. Kohlenstoff	3221,027	58,21	58,30	57,42	57,67
50 — Wasserstoff	311,987	5,63	5,67	5,66	5,89
20 — Sauerstoff	2000,000	36,16	36,03	36,92	36,44
	5533,014	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die von Stafs gegebene Zusammensetzung der Bleioxydverbindung ist positiv unrichtig; sie würde gegen alle bis jetzt bekannten Gesetze sprechen; die von ihm gewählte Formel für das krystallisirte Phloridzin ist $C_{32}\ H_{42}\ O_{18}$, die des wasserfreien in der Bleiverbindung $C_{32}\ H_{30}\ O_{12}$, die Bleiverbindung selbst enthält nach ihm 4 At. Bleioxyd. Hiernach also würden in dem krystallisirten Phloridzin 6 Atome Wasser vertreten durch 4 At. Bleioxyd, was ohne Beispiel ist, oder in dem trocknen 3 Atome Wasser durch 4 Atome Bleioxyd, was nothwendig einer Bestätigung bedarf. Es geht aus seinen eignen Beobachtungen hervor, dafs die Menge der Basis in der Bleioxydverbindung mit der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wurde, wechselt, und zwar von 55 bis 60 pCt. Dafs er diejenige Zusammensetzung als die richtige annahm, welche der Formel, die er für das Phloridzin gewählt hatte, am nächsten kam, ist ganz natürlich, allein sie erklärt die Bildung, sie erklärt die Zusammensetzung nicht.

Wenn das krystallisirte Phloridzin bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 5 Atome Wasser verliert, die durch 5 At. Blei-

Digitized by Google

oxyd ersetzt werden, so sollte die neue Verbindung 56 pCt. Bleioxyd und 26 pCt. Kohlenstoff enthalten, bei einem Ersatz von 4 At. Wasser durch 6 At. Bleioxyd lieferte sie 60 pCt. Bleioxyd und 23 pCt. Kohlenstoff; wären 6 At. Wasser durch ihr Aequivalent Bleioxyd vertreten, so enthielte die Verbindung 61 pCt. Oxyd. Nach den Analysen von Mulder ist die Formel der Bleioxydverbindung $C_{21} H_{24} O_9 + 3 PbO$, allein sie ist offenbar mit demselben Fehler, wie seine Analyse des getrockneten Phloridzins behaftet, in welcher er 26 Atome Wasserstoff auf 21 At. Kohlenstoff berechnet, obwohl er nur 25 At. in der That erhielt. Seine Formel für die Bleiverbindung hiernach corrigirt, erhielt er:

			berechnet
42 At. Kohlenstoff	3221,027	—	23,56
46 — Wasserstoff	287,028	—	2,09
18 — Sauerstoff	1800,000	—	13,17
6 — Bleioxyd	8367,000	—	61,18
	13675,055	—	100,00.

Die Verbindung des Phloridzins mit Kalk entsteht, indem sich drei Atome Wasser von dem Phloridzin trennen, welche durch 3 At. Kalk ersetzt werden.

1 At. wasserhaltiges Phloridzin $C_{42} H_{50} O_{20} + 4$ aq.

1 — der Kalkverbindung $C_{42} H_{50} O_{20} + \left.\begin{matrix}\text{aq.}\\ 3\ CaO\end{matrix}\right\}$

Die letztere gibt

		berechnet	gefunden	
1 At. wasserfreies Phloridzin	5533,014			
3 — Kalk	1068,06	— 15,8	— 14,9	15,2
1 — Wasser	112,47			
	6713,53.			

Die Barytverbindung enthält

		berechn.	gefunden		
2 At. wasserfreies Phloridzin	11066,028				
5 — Baryt	4784,000	30,0	29,8	30,19	30,05
	15850,028.				

Digitized by Google

Ich bin von der Ueberzeugung durchdrungen, dafs weitere Untersuchungen die Richtigkeit der einen oder andern der von mir aufgestellten Formeln erweisen werden, und hege keinen Zweifel, dafs Stafs bei der Umsicht und Genauigkeit, welche er in seiner ganzen Arbeit zu erkennen gegeben hat, die wahre Zusammensetzung nicht entgehen kann. Die plötzliche Veränderung der Farbe beim Erhitzen der Bleioxydverbindung von 140° auf 160° wird über die Ursache der Abweichung seiner Resultate genügenden Aufschlufs geben.

Das Phloridzin zerlegt sich beim Erhitzen seiner mit Mineralsäuren versetzten Auflösungen wie das Salicin in Zucker und in einen harzartigen Körper, das Phloretin, welches die Eigenschaften einer Säure besitzt. Wenn diese Zersetzung auf eine ähnliche Weise vor sich geht, wie bei dem Salicin, so mufs die Zusammensetzung des Phloretins die nämliche seyn, wie die des Saliretins, wenn dem letzteren 2 At. Sauerstoff hinzugerechnet werden; zieht man von den Elementen des Phloridzins

	C_{42}	H_{58}	O_{24}
die Elemente von Traubenzucker ab	C_{12}	H_{28}	O_{14}
so bleibt	C_{30}	H_{30}	O_{10}.

Diese Formel mufs, wenn die für das Phloridzin gewählte der Wahrheit entspricht, mit der Analyse des Phloretins übereinstimmen. Dieſs ist, wie man in dem folgenden sieht, in der That der Fall, sie ist der genaue Ausdruck des Versuchs.

	berechnet		Analysen von Stafs.		
30 At. Kohlenstoff .	2293,05	65,89	65,9	65,4	65,70
30 — Wasserstoff .	187,2	5,37	5,4	5,4	5,26
10 — Sauerstoff .	1000,0	28,74	28,7	29,2	29,04
	3480,2	100,00	100,0	100,0	100,00.

Digitized by Google

In der einfachsten Form ausgedrückt, ist die Zusammensetzung des Phloretins $C_3 H_3 O$, welche 4mal genommen, die Menge bezeichnet, die sich mit 1 Aeq. Ammoniak verbindet, nämlich 13,5 pCt., entsprechend der Quantität, welche in Stafs Versuchen von 100 Th. Phloretin absorbirt wird (14,1 und 13,5). Man könnte hieraus schliefsen, dafs das Phloretin 1 Aeq. Wasser enthält, was durch Bleioxyd in einem basischen Salz nothwendig ersetzt seyn mufs. Die Ammoniakverbindung müfste hiernach seyn $C_{12} H_{10} O_3 + N_2 H_8 O$; die basische Bleiverbindung $C_{12} H_{10} O_3 + 2 PbO$.

Die letztere Formel giebt folgende Zahlen:

		berechnet	gefunden. Stafs
12 At. Kohlenstoff . .	917,220	— 22,54	— 20,37
10 — Wasserstoff . .	62,397	— 1,54	— 1,69
3 — Sauerstoff . .	300,000	— 7,38	— 9,24
2 — Bleioxyd . . .	2789,000	— 68,54	— 68,70
	4068,617	— 100,00	— 100,00.

Diese Formel stimmt, wie man leicht bemerkt, mit dem gefundenen Gehalt an Bleioxyd in Stafs's Analysen genau überein, während sich sein berechnetes Resultat um 2 pCt. zuviel davon entfernt, der Fehler in dem Kohlenstoffgehalt würde in beiden gleichviel betragen. Jedenfalls kann die von ihm angegebene Zusammensetzung nicht als der Ausdruck der Analyse gelten.

Die Formel $C_{30} H_{30} O_{10} + 5 PbO$, nach welcher die Verbindung entsteht, indem sich 6 At. Bleioxyd mit 1 Atom Phloretin ohne Abscheidung von Wasser verbinden, gäbe 66,6 pCt. Bleioxyd und 21,9 pCt. Kohlenstoff; bei einem Gehalt von 6 Atomen Bleioxyd würde man 70,6 pCt. Oxyd und 19 pCt. Kohlenstoff erhalten müssen. Wie man leicht bemerkt, bedürfen diese Verbindungen einer neuen und gründlicheren Untersuchung. Das Salz, was man erhält, wenn man eine weingeistige Auflösung des Phloretins mit einer Auflösung von

Digitized by Google

Bleizucker in Alkohol mischt, dürfte vielleicht am ersten Aufschluſs über die Constitution der Säure geben.

Die Zusammensetzung der Phloretinsäure kann mit noch gröſserer Wahrscheinlichkeit durch die Formel $C_{30} H_{24} O_{15} N_2$ oder durch $C_{24} H_{16} N_2 O_{12}$ ausgedrückt werden, aber als Product einer vielleicht verwickelten Zersetzung hat man zur Wahl der einen oder andern keine sichern Anhaltspunkte.

Das Phloridzein entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff auf das Phloridzin auf eine ähnliche Weise wie das Orcein aus dem Orcin.

Zu den Elementen von 1 At. Phloridzin	C_{42}	H_{58}	O_{24}	
treten 2 Aeq. Ammoniak u. 8 At. Sauerst.		H_{12}	O_8	N_4
	C_{42}	H_{70}	O_{32}	N_4
es scheiden sich davon ab 6 At. Wasser		H_{12}	O_6	
es bleibt Phloridzein	C_{42}	H_{58}	O_{26}	N_4.

Diese Formel gibt:

		berechnet	Analyse v. Stafs. Mittel.
42 At. Kohlenstoff .	3221,027	— 49,16	— 48,8
58 — Wasserstoff .	361,906	— 5,58	— 5,6
26 — Sauerstoff . .	2600,000	— 39,81	— 40,4
4 — Stickstoff . .	354,080	— 5,45	— 5,2
	6537,013	— 100,00	— 100,0.

Die Formel für die Ammoniakverbindung des *Phloridzeins*, aus der es durch Säuren niedergeschlagen wird, erhält man, wenn zu der obigen 1 Aeq. Ammoniak hinzugerechnet wird, sie ist:

		berechnet	Stafs's Analyse Mittel.
42 At. Kohlenstoff .	3221,027	— 47,77	— 45,9
64 — Wasserstoff .	399,344	— 5,90	— 6,2
26 — Sauerstoff . .	2600,000	— 38,48	— 41,4
6 — Stickstoff . .	531,120	— 7,85	— 6,5
	6751,491	— 100,00	— 100,0.

Digitized by Google

Die grofse Uebereinstimmung der Resultate des Experiments mit der theoretischen Zusammensetzung läfst über die Wahrheit obiger Formeln keinen Zweifel zu, die ungewöhnliche Abweichung in dem Kohlenstoffgehalt der von Stafs gewählten Formel zeigt offenbar, dafs seine Analysen richtiger als seine Berechnungen sind. Die von ihm angestellte Analyse der Silberoxydverbindung des Phloridzeins verdient hier um so weniger Berücksichtigung, da es im unausgewaschenen Zustande angewendet wurde.

Wenn in der Bleioxydverbindung, die man durch Fällung einer Auflösung von phloridzeinsaurem Ammoniak mit Bleioxyd erhält, zwei Atome Wasser in obigem Atomgewicht durch 2 At. Bleioxyd vertreten worden sind, so sollte man von 100 Theilen der Verbindung erhalten 30,6 pCt. Oxyd, Stafs erhielt 30,55 und 30,87.

Die Formeln des Salicins und Phloridzins und ihrer Verbindungen sind demnach folgende:

Salicin . . . . . $C_{42}\ H_{46}\ O_{16} + 6$ aq.
„ in der Bleiverbindung $C_{42}\ H_{46}\ O_{16}$.
Bleiverbindung . . . . . $C_{42}\ H_{46}\ O_{16} + 6$ PbO.
Erstes Chlorsaliretin . . . $C_{42}\ H_{50}\ O_{22}\ Cl_8$.
Zweites Chlorsaliretin . . $C_{42}\ H_{36}\ O_{18}\ Cl_{14}$.
Erstes Saliretin . . . . $C_{30}\ H_{30}\ O_8$.
Zweites Saliretin . . . . $C_{30}\ H_{28}\ O_7$.

Phloridzin . . . . . $C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 6$ aq.
„ bei 100° getrocknet $C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 2$ aq.
„ hypothet. wasserfrei $C_{42}\ H_{46}\ O_{18}$.
Kalkverbindung . . . . . $C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + \left\{\begin{matrix}3\ CaO\\3\ aq.\end{matrix}\right.$
Bleioxydverbindung . . . $C_{42}\ H_{46}\ O_{18} + 6$ PbO.
Phloridzein . . . . . $C_{42}\ H_{58}\ O_{26}\ N_4$.
Ammoniakverbindung . . $C_{42}\ H_{58}\ O_{26}\ N_4 + N_2\ H_8O$.
Bleioxydverbindung . . . $C_{42}\ H_{58}\ O_{26}\ N_4 + PbO$.
Phloretin . . . . . $C_{30}\ H_{30}\ O_{10}$.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Vermischte Mittheilungen aus dem Gebiete der Chemie, Physik und praktischen Pharmacie.

Verhalten der schwefligen Säure zu Arseniksäure.

Eine Auflösung von Arseniksäure, mit schwefliger Säure gesättigt, setzt nach kurzer Zeit arsenige Säure in bedeutend grofsen, durchsichtigen Octaedern ab. Es ist ein gutes Verfahren, letztere schön krystallisirt zu erhalten. Durch Erhizzen wird diese Reduktion sogleich und vollständig bewirkt. Eine Auflösung von Arseniksäure, welche mit Schwefelwasserstoffwasser eine Fällung von Schwefelarsenik gibt, wird dadurch sogleich gefällt, wenn man sie zuvor einige Minuten lang mit schwefliger Säure gekocht hat. Diese leichte Reducirbarkeit der Arseniksäure zu arseniger Säure scheint mir in vielen Fällen anwendbar zu seyn, wo man Arsenik durch Schwefelwasserstoff aus Auflösungen zu fällen hat, die das Arsenik als Arseniksäure enthalten, welche letztere durch das Gas bekanntlich nur sehr langsam zersetzt wird. Also z. B. bei der Analyse von Arsenikmetallen, die unter langer Erhitzung in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst werden müssen. Man mischt zu der Auflösung, die nicht viel überschüssige Salpetersäure enthalten darf, wässrige schweflige Säure, kocht sie eine Zeit lang, so dafs auch das meiste überschüssige Gas ausgetrieben wird, und leitet dann Schwefelwasserstoffgas hindurch. Oder bei Prüfung von organischen Substanzen auf einen Arsenikgehalt, bei Arsenik-Vergiftungen, wenn z. B. Speisen oder die Contenta des Magens und dieser selbst in kaustischer Kalilauge aufgelöst, diese Auflösung mit Salpetersäure oder Chlor behandelt und dabei die arsenige

Digitized by Google

Säure in Arseniksäure umgewandelt wird. Kocht man dann eine so behandelte Flüssigkeit mit schwefliger Säure, so wird bei dem nachherigen Einleiten des Schwefelwasserstoffgases das Arsenik rasch und sicher gefällt. W.

Ueber Solanin;

von *L. G. W. Reuling*, Apotheker in Umstadt.

Ich habe kürzlich dieses Alkaloid dargestellt und zu meiner grofsen Freude in ausgezeichneten Krystallen erhalten, welches Hr. Prof. Liebig, dem ich eine Probe davon mittheilte, zu bestätigen die Güte haben wird. *) Ich bediente mich hierzu ein bis 4 Zoll langer Kartoffelkeime, welche getrocknet, gepulvert und mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgezogen wurden. Die saure Flüssigkeit wurde mit Salmiakgeist im Ueberschufs versetzt, *zum Kochen erhitzt* und der hierdurch entstandene Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und getrocknet; alsdann zu feinem Pulver zerrieben, und auf einem Filtrum so lange mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit kaum noch gefärbt erschien. Der auf dem Filtrum gebliebene Rückstand wurde in gewöhnlichem Essig aufgelöst, Aetzammoniak im Ueberschufs zugefügt und, wie zuvor, zum Kochen erhitzt, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und vollständig getrocknet.

Die nach dem Trocknen schwarzbraun gefärbte Masse wurde fein zerrieben, mit der sechzigfachen Menge Weingeist von 85 pCt. einige Minuten lang gekocht und schnell filtrirt.

*) Das von Hrn. Reuling dargestellte krystallisirte Solanin ist blendend weifs, von ausgezeichneter Schönheit; es ist in feinen, seidenartigen etwas plattgedrückten Nadeln krystallisirt, von Perlmutterglanz. J. L.

Digitized by Google

Die durchlaufende Flüssigkeit war hellbraun gefärbt und erstarrte schon während der Filtration zu einer, mehr gelatinösen als krystallinischen Masse. Das auf dem Filter zurückgebliebene wurde nochmals mit der 60fachen Menge Weingeist ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat erschien jetzt farblos und setzte, nach einigen Minuten, eine beträchtliche Menge deutlicher Krystalle ab.

Die zuerst erhaltene, gelatinöse Masse, wurde mit Alkohol verdünnt, zum Kochen erhitzt und in ein bis auf 40° R. erwärmtes Sandbad zum allmähligen Erkalten hingestellt.

Nach 24 Stunden hatte sich eine beträchtliche Menge Solaninkrystalle abgelagert, welche zwar noch etwas gefärbt, allein durch mehrmaliges Abwaschen mit Weingeist, völlig farblos erhalten wurden.

Das auf einem Filtrum gesammelte Solanin bildete nach dem Trocknen, zusammenhängende, stark seidenglänzende, blendend weifse Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist sehr schwer löslich und überhaupt alle Eigenschaften des von Hrn. Prof. Otto früher beschriebenen Solanins hatten.

Bei der obigen Darstellung des krystallisirten Solanins machte ich die Beobachtung, dafs die erste Auskochung des Ammoniakniederschlags ein mehr gelatinöses als krystallinisches Solanin lieferte. Ich schrieb dieses zuerst dem Concentrationszustand der Flüssigkeit zu und verdünnte defshalb die gelatinöse Masse mit einer beträchtlichen Menge Spiritus, erhitzte bis zum Kochen und liefs allmählig erkalten, wodurch krystallisirtes Solanin erhalten wurde. Inzwischen hatte ich mich jedoch überzeugt, dafs dieser gelatinöse Zustand durch einen fremden Körper, harzartiger Natur, veranlafst wurde, welcher, wie Hr. Prof. Otto schon früher bemerkt,

*) Annal. d. Pharm. Bd. VII. S. 150 u. Bd. XXVI. S. 232.

Digitized by Google

die Krystallisation des Solanins verhindert. Ich habe nun seither dieses Alkaloid, nach dem oben angegebenen Verfahren, mehrfach dargestellt und auch stets in hübschen Krystallen erhalten, allein die ersten Auszüge des Ammoniakniederschlags enthielten *zuweilen* eine beträchtliche Menge leicht lösliches, d. h. durch den fremden Stoff verunreinigtes Solanin, welches völlig unkrystallisirbar und zu einer hornartigen Masse eintrocknete, im übrigen aber alle Eigenschaften des krystallisirten besafs. Ich konnte mir diese Verschiedenheit der Resultate nicht erklären, und da mir alle Versuche, dieses leichtlösliche Solanin in krystallisirtes umzuwandeln, d. h. von dem vermutheten harzartigen Stoff zu befreien, fehlschlugen, so war ich schon geneigt, dasselbe für ein zweites Alkaloid der Kartoffelkeime anzusehen, bis mich nachstehender Versuch vor diesem Irrthum bewahrte.

Ein spirituöser Auszug eines durch Ammoniak erhaltenen, rohen Solaninniederschlags, welcher nicht die geringste Spur krystallisirtes Solanin, sondern nur einige weifse Flocken ausgeschieden hatte, wurde zur Hälfte verdunstet und mit Aetzammoniak versetzt. Es entstand ein anfangs gelblicher, aber allmählig weifser werdender, starker Niederschlag, welcher auf einem Filtrum gesammelt, mit Ammoniak ausgewaschen und getrocknet, eine wenig hornartige Masse bildete. Als diese zu feinem Pulver zerrieben, mit Alkohol zum Kochen erhitzt und filtrirt wurde, erhielt ich eine völlig farblose Flüssigkeit, welche nach einigen Minuten zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrte.

Durch die Behandlung mit Ammoniak wurde demnach der die Krystallisation des Solanins verhindernde Stoff entfernt und es liefs sich nun voraussehen, dafs, der durch Ammoniak erhaltene rohe Solaninniederschlag vor der Auskochung mit Weingeist, mit Ammoniak ausgewaschen, ein gleich anfangs weifses oder doch krystallisirtes Solanin liefern

Digitized by Google

werde, und ferner, dafs die Ursache der von mir erhaltenen ungleichen Resultate, in der kleineren oder gröfseren Menge Ammoniak, welche ich zur Fällung des Solanins verwendet, zu finden sey.

Ich verfuhr nun ganz nach der von mir angegebenen Methode, nur mit dem Unterschiede, dafs der rohe Solanin-niederschlag, statt mit Wasser mit Ammoniak ausgewaschen wurde, bis die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos erschien, und erhielt auf diese Weise schon bei der ersten Auskochung mit Spiritus, ein vollkommen krystallisirtes Solanin.

Man möge daher zur Darstellung dieses Alkaloids ein Verfahren einschlagen, welches beliebt, so bleibt es immer Hauptsache dabei, dafs der Niederschlag vor der Auskochung mit Weingeist, mit Ammoniak oder verdünnter Kalilauge vermischt und dann so lange mit Wasser ausgewaschen wird, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos erscheint. Ammoniak eignet sich übrigens zur Fällung des Solanins am besten, weil der dadurch erzeugte Niederschlag sich leicht absondert und ein Ueberschufs davon nicht schadet, welches bei Anwendung von Kalilauge nicht der Fall seyn möchte.

Hat man eine concentrirte Solaninlösung, welche kein krystallisirtes Solanin liefert, folglich mit Harz verunreinigt ist, so kann die Krystallisation dadurch leicht bewerkstelligt werden, dafs man eine Quantität weingeistiges Ammonium (Liquor ammonii vinosus) zusetzt, zum Kochen erhitzt und allmählig erkalten läfst.

Digitized by Google

Bemerkungen über die Citronsäure und Gallussäure;

von *J. Robiquet.*

Am Schlusse meiner Bemerkungen*) über die verschiedenen Modifikationen, welche die Citronsäure durch die Hitze erleidet, habe ich von der sonderbaren und schnellen Einwirkung der Schwefelsäure auf dieselbe gesprochen. Ich habe diese Einwirkung studirt und obgleich ich nichts gefunden habe, was meine vorgefafste Meinung bestätigen konnte, will ich doch die Hauptsache davon mittheilen.

Die niedrige Temperatur, wobei die Einwirkung statt findet, war mir besonders aufgefallen; 25° — 30° reichen hin, wenn beide Säuren nur die zu ihrem Bestehen nöthige Menge Wasser enthalten. Wenn man 1 Th. trockene, gepulverte Citronsäure mit 12 Th. concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt, so löst sich Erstere leicht nach einigen Augenblicken und ohne die geringste Färbung; erhitzt man aber bis zu der angezeigten Temperatur, so bemerkt man bald eine Art innerlicher Bewegung, einer Gährung ähnlich, welche sich durch eine Menge feiner, allenthalben aufsteigender Gasblasen zu erkennen gibt, die sich mit einer bemerkenswerthen Regelmäfsigkeit entwickeln. Diese Gasblasen sind im Anfang fast reines Kohlenoxydgas. Es ist wahrscheinlich, dafs es ein wenig Kohlenwasserstoffgas enthält, denn zu seiner Verbrennung bedarf es immer einer etwas gröfseren Menge Sauerstoff, als die in der dadurch erzeugten Kohlensäure enthaltene beträgt. Auch besitzt dieses Gas gewöhnlich einen schwachen knoblauchartigen Geruch, der fast verschwindet, wenn die Citronsäure ganz rein ist. Nach Verlauf einiger Stunden wird die Gas-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXV. S. 138.

Digitized by Google

entwickelung schwächer und würde ganz aufhören, wenn man die Temperatur nicht um einige Grade erhöhte. Das Kohlenoxydgas erscheint rein, bis die Temperatur ungefähr 40° erreicht hat und dann erst erscheint, zuerst in sehr geringer Menge Kohlensäure, die sich aber mit der fortschreitenden Temperatur vermehrt, so dafs bei 75° das Kohlenoxydgas gänzlich verschwunden ist und erst bei 100° zeigen sich Spuren von schwefliger Säure. Diese Einwirkung, welche ich 8 Tage lang, jeden Tag die Temperatur um ungefähr 5° erhöhend, unterhalten habe, hat in dem Gemische nur eine leichte citrongelbe Färbung hervorgebracht, und man bemerkte in den Gasleitungsröhren nicht die geringste Menge von Feuchtigkeit. Wenn ich unmittelbar bei 100° operirte, bis sich kein Gas mehr entwickelte, was 5 bis 6 Stunden dauert, war der Verlust, welchen die bei 100° getrocknete Citronsäure erlitt, nie geringer als 53—55 pCt.

Wenn man durch Kalk oder Baryt den Rückstand sättigt, ist man über die geringe Menge organischer Materie erstaunt, welche dabei bleibt. Das unlösliche schwefelsaure Salz, welches entsteht, ist kaum grau gefärbt, wenn es im bedeckten Tiegel calcinirt worden ist und enthält nur Spuren von Schwefelmetall. Die Waschflüssigkeiten hinterlassen beim Abdampfen nur einen fast unwägbaren Rückstand. Wenn man indessen mit gröfseren Mengen arbeitet und den Rückstand durch kohlensaures Natron sättigt, so sieht man, wenn die Operation weit genug getrieben worden war, einige braune, harzähnliche, in Wasser unlösliche Klümpchen niederfallen, die sich in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten mit schöner rosenrother Farbe lösen. Es ist diefs eine färbende Materie, welche keine Beständigkeit hat, und von der wahrscheinlich die röthliche Farbe herrührt, welche die ganze Flüssigkeit besitzt. Sobald man dem Gemenge der beiden Säuren Wasser zugesetzt hat, entwickelt sich ein deutlicher Geruch nach

Digitized by Google

Essigsäure oder vielmehr Aceton, obgleich man keine Spur davon in dem Product der Destillation weder vor, noch nach der Sättigung durch kohlensaures Natron entdecken kann. Man erhält beim Abdampfen dieser gesättigten Lösung, eine grofse Menge schwefelsaures Natron von schwach röthlicher Farbe der Mutterlauge. Man dampft von neuem ab bis zur Krystallisation und fährt so fort, bis man keine Krystalle mehr erhält. Zuletzt bleibt eine sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche man mit Wasser verdünnt und durch essigsaures Blei fällt. Der gewaschene Niederschlag wird in Wasser zertheilt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt; hierauf erhitzt man, filtrirt und dampft unter der Luftpumpe ab. Das Product ist braun, klebrig, unkrystallisirbar und ziemlich sauer, wird weder von Baryt, Strontian, noch Kalk gefällt und seine Verbindungen mit diesen Basen scheinen unkrystallisirbar zu seyn. Diese Säure, welche man nur in geringer Menge erhält und die aufserdem nur negative Eigenschaften zu besitzen scheint, hat zu wenig Interesse dargeboten, um sie genauer zu studiren; ich beschränke mich darauf, ihre Existenz anzuzeigen.

Was mich veranlafst hat, auf diesen Versuch zurückzukommen, war das Verlangen zu erfahren, was aus der Citronsäure nach dieser Abgabe von Kohlenoxyd würde, was in diesem Falle, wie bei der blofsen Einwirkung der Hitze, sich von Anfang der Operation an entwickelt, mit dem einzigen Unterschiede, dafs durch die Schwefelsäure, die Modification bei einer viel niedrigern Temperatur erfolgt, wodurch ich sie viel bestimmter zu erhalten hoffte. Es ist mir jedoch bei aller Veränderung des Verhältnisses und Concentrationsgrades der Säure, nie gelungen, die Reaction auf die blofse Entwicklung des Kohlenoxydgases zu beschränken, was ohne Zweifel daher rührt, dafs das Product der ersten Einwirkung selbst wieder verändert wird und die Entwickelung von Kohlensäure

Digitized by Google

bedingt. Wie dem auch sey, so findet die gröfste Analogie in den Veränderungen statt, welche die Citronsäure einerseits durch Schwefelsäure bei geringer Temperaturerhöhung, andererseits durch die Hitze allein erleidet. In beiden Fällen erzeugt sich Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Wasser und Aceton; denn ich glaube nicht, dafs man die Bildung von Wasser durch den Einflufs der Schwefelsäure bestreiten kann. Sie scheint mir hinlänglich bewiesen durch die geringe Menge organischer Materie, welche nach Ausscheidung der Gase zurückbleibt. Was das Aceton betrifft, so offenbart es sich durch den Geruch. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Erzeugung des Wassers Hauptsache ist und dafs die übrigen Producte nur die Folgen davon sind. Daraus erklärt es sich auch, dafs diese secundären Producte bald in gröfserer bald in geringerer Menge auftreten und nicht blofs Kohlensäure sind, wie man behauptet hat.

Als ich die Resultate der Einwirkung der Hitze auf die Citronsäure beschrieb, habe ich unter den zahlreichen Producten, welche sich dabei bilden, ein mit blauer Flamme brennbares Gas angeführt, von dem ich sagte, es sey Kohlenoxydgas. Indessen sagt Liebig in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren, wo er von der Citronsäure spricht, dafs sie kein brennbares Gas liefere, wenn man sie der Einwirkung der Hitze aussetze.*) Diese Behauptung ist um so auffallender, als es sich nur um eine Thatsache handelt, über die keine Täuschung möglich ist, und die nicht von dem Unterschiede der Temperatur herrühren kann; denn ich habe genau angezeigt, dafs dieses Gas sich bei 160° und ein wenig darüber entwickelte. Es ist indessen gewifs, dafs, wenn man

*) Ich habe nicht die entfernteste Absicht gehabt, das Auftreten des Kohlenoxydgases bei dieser Destillation zu bestätigen oder zu widerlegen, und habe noch viel weniger daran gedacht, die Beobachtung des Hrn. Robiquet in Zweifel zu ziehen. J. L.

Digitized by Google

zu schnell erhitzt, sich sogleich auch Kohlensäure in so grosser Menge bildet, dafs sie, wenn man sie nicht durch eine alkalische Flüssigkeit absorbiren läfst, die Entflammung des Kohlenoxydgases hindert. Es ist auch begreiflich, dafs, da die Menge des Kohlenoxydgases ziemlich unbedeutend ist im Verhältnifs zur ganzen Menge der Citronsäure, besonders wenn man die Säure in einzelnen Krystallen anwendet, dieses Gas sehr wohl unbemerkt bleiben kann, wenn man nur mit einer geringen Menge arbeitet. Es verhält sich damit, wie mit dem Aceton, welches zugleich auftritt, denn es gelingt nur, wenn man mit ziemlich grofsen Mengen von Citronsäure arbeitet, einige Grammen davon zu erhalten. Man kennt übrigens eine Menge Beispiele dieser Art. Ich weifs, dafs man immer eher sich selbst traut, als Andern, wenn es sich aber um eine Thatsache mit so auffallenden Eigenschaften handelt, worüber kein Irrthum obwalten kann, begreife ich nicht, dafs man ohne Rückhalt abspricht, was ein Andrer bestätigt hat. Wenn Wittstock sagt, dafs die Morphinsalze durch Gerbestoff nicht gefällt werden, so glaube ich es, weil ich es nicht für möglich halte, dafs er sich in dieser Beziehung irren konnte. Wenn dagegen Hr. Pelouze behauptet, dafs sie gefällt werden, glaube ich es ebenfalls und immer aus demselben Grunde und ich schreibe diese Abweichung besondern Umständen zu, die von dem Einen oder dem Andern nicht genugsam berücksichtigt wurden. Ich mufs gestehen, dafs ich um so weniger wufste, was ich davon halten sollte, als alle Morphinsalze, welche ich geprüft hatte, durch den Gerbstoff nicht gefällt wurden. Nachdem ich aber, gemeinschaftlich mit Hrn. Bussy, ein Produckt dieser Art zu studiren Gelegenheit gehabt und gefunden hatte, dafs durch dasselbe Agens einmal Fällung eintrat, ein andermal nicht, befanden wir uns auf diese Weise in der Nothwendigkeit, die Sache näher zu untersuchen, und erkannten bald, dafs diese Anomalie von dem Zustande

Digitized by Google

der Saturation des Salzes abhing und dafs die Fällung nur bei vollkommner Neutralität stattfand. Diese Beobahtung veranlafste uns, uns zu überzeugen, ob nicht derselbe Fall auch bei den Morphinsalzen stattfinde und wir fanden in der That, dafs das salzsaure Salz, welches sich bei der Prüfung mit Lakmuspapier als neutral erwies, demungeachtet aber durch Gerbstoff nicht gefällt wurde, diese Eigenschaft augenblicklich erlangte, wenn man einen Tropfen äufserst schwachen Ammoniaks zufügte. Die dazu nöthige Menge war so gering, dafs es hinreichte, der Oberfläche der Auflösung eine mit Ammoniak befeuchtete Röhre zu nähern, um augenblicklich einen weifsen käsigen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag entstehen zu sehen.

Ich hatte auch in meiner Abhandlung über die Citronsäure gesagt, dafs es mir gelungen sey, die Citronsäure von Baup darzustellen; ich habe selbst die sehr einfache Bereitungsart angegeben, welche darin besteht, dafs man die Pyrocitronsäure lange Zeit in einem Destillirapparat auf 130° erhitzt. Fast die ganze Menge der Pyrocitronsäure geht über, während die Citronsäure krystallinisch zurückbleibt, und es ist leicht, sie durch blofse Auflösung und Krystallisation zu reinigen. Ich habe die Analyse nicht wiederholt, aber alle characteristische Merkmale an ihr gefunden, die Herr Baup angibt und besitze davon noch vielleicht 30 Grammen. Ihr Geschmack, ihre Löslichkeit, ihre Krystallform sind so verschieden, dafs man sie nicht verwechseln kann.

Was die seit langer Zeit durch Dahlströhm angezeigte Säure betrifft, so hätte ich ebenfalls gewünscht, sie mir zu verschaffen, meine Versuche waren jedoch vergeblich, was ohne Zweifel daher rührt, dafs wir darüber zu wenig Mittheilungen besitzen. So sagt Berzelius blos von ihr, dafs sie entstehe, wenn man die Citronsäure bei ungefähr 200° behandle und er fügt hinzu, dafs sie eine um so stärkere Mo-

Digitized by Google

dification erleide, als man die Hitze länger darauf einwirken lasse. Dahlström sagt, dafs diese neue Säure in Aether löslich sey und ich glaubte darin ein vortreffliches Mittel, sie auszuziehen, zu finden. Es hatte indessen nicht den Erfolg, welchen ich davon erwartete, doch hat es mir Gelegenheit gegeben, eine ziemlich interessante Bemerkung zu machen. Die Citronsäure schmilzt, wie ich schon angeführt habe, bei 160° und wenn man sie nach dem Erkalten mit wasserfreiem Aether behandelt, löst sie sich vollständig darin; es bedarf sogar dazu nur einer sehr geringen Menge Aethers, was ich mir aber nicht zu erklären weifs, ist, dafs nach einigen Stunden eine Menge von kleinen Krystallen niederfallen, die um so beträchtlicher ist, als die Säure kürzere Zeit erhitzt worden war und, wenn man sich blos auf die zum Schmelzen erforderliche Zeit beschränkt hat, bleibt fast nichts in Auflösung. Es ist zu bemerken, dafs alles dieſs im vollkommen verschlossenen Gefäfse stattfindet und ohne dafs man es einer Verdunstung zuschreiben könnte und, was noch auffallender ist, wenn diese Krystalle sich einmal abgesetzt haben, sind sie nicht mehr merklich löslich in Aether. Ich glaubte anfänglich, dafs dieſs gerade die Säure von Dahlström sey, aber diese Krystalle haben bei genauer Untersuchung alle Charactere der gewöhnlichen Citronsäure gezeigt. Mit kohlensaurem Natron gesättigt und durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt, lieferte das entstandene citronsaure Silberoxyd bei der Analyse genau die durch J. Gay-Lussac angezeigten Verhältnisse. Ich habe auch bei dem citronsauren Silberoxyd die von J. Gay-Lussac und Liebig angezeigte Erscheinung des Verpuffens beobachtet und es ist mir nur dadurch gelungen, es zu vermeiden, dafs ich das Salz mit Alkohol befeuchtete. Ehe ich diese kurze Notiz schliefse, will ich noch über das gallussaure Ammoniak eine Auskunft geben, von dem Liebig in seiner Abhandlung spricht. Dieser be-

Digitized by Google

rühmte Chemiker sagt, dafs er nicht wisse, wie das krystallisirte gallussaure Ammoniak bereitet sey, von welchem er eine Probe von mir erhalten hat. Ich glaubte es ihm mitgetheilt zu haben und lasse hier folgen, was ich im Juni 1836 darüber bekannt gemacht habe. „Ich habe gefunden, dafs, wenn man unter gewissen Umständen diese beiden Körper (Ammoniak und Gallussäure) mit einander in Berührung bringt, eine wirkliche Verbindung und Bildung eines Salzes stattfindet, welches in kaltem oder heifsem Wasser gelöst werden kann, krystallisirbar ist, Krystallwasser enthält und an der Luft keine Veränderung erleidet. Aber nur das saure gallussaure Salz verhält sich so und wenn man von wasserfreier Säure so viel trocknes Ammoniakgas verschlucken läfst, als sie aufnehmen kann, so erhält man immer ein basisches Salz, selbst wenn man es lange Zeit im luftleeren Raume stehen läfst, um alles anhängende Ammoniak zu entfernen. Es reicht nicht hin, den Ueberschufs an Base zu sättigen, um ein unveränderliches Salz zu erhalten, man mufs durchaus die Menge der Säure verdoppeln, d. h. ein Bigallat bilden. Auf diese Weise war das bereitet, was Hr. Liebig analysirt hat."

Hr. Liebig zieht, bei der Entwickelung seiner theoretischen Ansichten über die Pyrogallussäure, die Constitution derselben, so wie sie durch die neuesten Arbeiten festgestellt worden ist, in Zweifel und hält es für möglich, dafs die Gallussäure der Einwirkung der Hitze ausgesetzt, sich nicht blos in Pyrogallussäure und Kohlensäure zersetzt. Er nimmt sogar an, dafs 4 Atome Gallussäure sich zersetzen in zwei Atome Pyrogallussäure, ein Atom Metagallussäure und 4 Atome Kohlensäure. Ich will bei dieser Gelegenheit daran erinnern, dafs ich in meiner Notiz über die Wirkung der Hitze auf die Gallussäure*) ausdrücklich bestätigt habe, dafs ich bei der Subli-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXV. S. 161.

Digitized by Google

mation der Gallussäure nie weniger als 20 pCt. Rückstand und nicht mehr als 50 pCt. Pyrogallussäure erhalten konnte.

Endlich bleibt mir noch eine letzte Bemerkung über diese Säure zu machen übrig. Hr. Liebig macht in seiner Abhandlung darauf aufmerksam, dafs die Formel des Gerbstoffs sich ausdrücken läfst durch zwei Atome Gallussäure und ein Atom Essigsäure und dafs hiernach seine Zersetzung durch den verlängerten Einflufs von Wasser und Luft sehr einfach scheint. Dieselbe Idee findet sich sehr deutlich in meiner ersten Notiz von Febr. 1837 ausgesprochen, ich setzte sogar hinzu, dafs ich mir vorgenommen hätte, diese Vermuthung durch den Versuch zu bestätigen; aber leider werden nicht alle Schlüsse, die sich so einfach aus den Formeln ableiten lassen, durch die Resultate der Versuche gerechtfertigt, auch zieht man oft vor, und diefs ist das klügste, nicht eher Formeln aufzustellen, als nachdem die Thatsachen gesprochen haben. Gewifs ist, dafs ich mir die gröfste Mühe gegeben habe, die Essigsäure in der Flüssigkeit aufzusuchen, welche über der in einem verschlossenen Gefäfse aus Galläpfeln gebildeten Gallussäure steht, ohne die geringste Spur davon zu finden. Ich hatte gleichfalls einer andern möglichen Umwandlung Erwähnung gethan, ohne sie durch das Experiment bestätigt zu finden. Man wird also wohl warten müssen, bis andere Thatsachen oder Vermuthungen kommen, die Erklärung zu geben, die man schon gefunden zu haben glaubte und die entwischte.

(Journal de Pharm. Fevr. 1839.)

Digitized by Google

Ueber das Antimonium diaphoreticum;

von *Oscar Figuier.*

Herr Figuier hat eine Monographie der unter dem Namen Stibium oxydatum album in den Apotheken bezeichneten Präparate geliefert, welche die goldne Medaille von der königl. Gesellschaft der Medizin, Chirurgie und Pharmacie zu Toulouse erhalten hat.

Aus den Untersuchungen von Berzelius über diesen Gegenstand geht hervor, dafs das Product, wenn man nicht einen grofsen Ueberschufs von Salpeter anwendet, ein Gemenge verschiedener Oxydationsstufen des Antimons ist, was Herr Figuier bestätigt. Es ist schwierig, die verschiedenen Oxyde des Antimons von einander zu trennen; Herr Figuier wandte zu diesem Zweck folgende Methode an:

Er behandelte das Antimonium diaphoreticum wiederholt zuerst mit verdünnterer, nach und nach immer concentrirterer Essigsäure, um das Kali und das Antimonoxyd zu entfernen. Durch Schwefelwasserstoff fällte er dann das Letztere und bestimmte seine Menge aus dem erhaltenen Schwefelantimon. Um das Verhältnifs der antimonigen und Antimonsäure zu bestimmen, trocknete er das, vom Oxyd befreite, Gemenge derselben bei 100° und brachte es dann in eine mit einem Kupferstreifen umwickelte Röhre von grünem Glase, so wie man sie zu organischen Analysen anwendet. An diese Röhre war eine zweite mit Chlorcalcium gefüllte angefügt und das Gewicht jeder Röhre genau bestimmt. Hierauf wurde vorsichtig erhitzt und eine Dunkelrothglühhitze eine Stunde lang unterhalten.

Anfangs entwickelte sich Wasser und Sauerstoff, zuletzt nur Sauerstoff; man erhitzte noch eine Zeit lang, nachdem

Digitized by Google

kein Gas mehr entwich. Nach dem Erkalten des Apparats wurden die beiden Röhren gewogen. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre gab die Menge des Wassers und die Gewichtsabnahme der Verbrennungsröhre zeigte den Verlust an Wasser und Sauerstoff an, woraus man nun leicht die Sauerstoffmenge finden konnte, welche die Antimonsäure abgegeben hatte, um in antimonige Säure überzugehen und daraus liefs sich dann das Verhältnifs der beiden Säuren in dem Gemenge ermitteln.

Herr Figuier hat diese Methode auf mehrere in verschiedenen Operationen erhaltene Präparate angewandt, wobei alle Vorsichtsmafsregeln gebraucht worden waren, um gleichförmige Producte zu erzielen und demungeachtet variirende Mengen der verschiedenen Oxyde gefunden. Man erhält selbst dann noch kein reines antimonsaures Kali, wenn man auf 1 Theil Antimon 2 Theile Salpeter anwendet, wie es der neue französische Codex medicamentarius vorschreibt. Herr Figuier gibt zur Bereitung eines reinen antimonsauren Kali's folgende Vorschrift:

Man nimmt 1 Theil, nach Liebig's Verfahren gereinigtes metallisches Antimon und 3 Theile Salpeter, wie es die Braunschweiger Pharmacopöe vorschreibt, pulvert und mischt sie genau und trägt sie portionenweise in einen zum Rothglühen erhitzten Tiegel ein. Man unterhält die Rothglühhitze während $1\frac{1}{2}$ Stunden, läfst dann erkalten und übergiefst das Product mit 4 Theilen Wasser. Die decantirte Flüssigkeit setzt man bei Seite. Nun kocht man den Rückstand dreimal mit derselben Menge Wasser, giefst die verschiedenen Flüssigkeiten zusammen und beendigt das Auswaschen mit kochendem Wasser, welches nur noch unbedeutende Spuren von antimonsaurem Kali auflöst. Der Rückstand ist unreines aber von Antimonoxyd freies saures antimonsaures Kali. Wenn man nun aber in die gesammelten

Digitized by Google

Waschflüssigkeiten einen Strom von Kohlensäure leitet, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von reinem saurem antimonsaurem Kali, welches dadurch entsteht, dafs die Kohlensäure dem basischen Salze einen Theil Kali entzieht.

Nach diesem Verfahren erhielt Herr Figuier $\frac{3}{4}$ der angewandten Mischung an reinem Product, denn durch das $1\frac{1}{2}$ Stunden fortgesetzte Calciniren wird das antimonigsaure und Antimonoxydkali in lösliches antimonsaures verwandelt, welches dann bei obiger Behandlung in die Waschflüssigkeiten übergeht, während nur ein geringer Rückstand bleibt.

Das auf diese Weise durch Präcipitation mittelst Kohlensäure erhaltene Product ist vollkommen weifs und hat folgende Zusammensetzung:

			berechnet
2 At. Antimonsäure . .	76,73	—	76,964
1 — Kali	10,97	—	10,744
6 — Wasser	12,30	—	12,292

wie Guibourt schon früher für das nach dem Codex bereitete Präparat angegeben hatte.

(Journal de Pharm. Fevr. 1839.)

ANNALEN
DER PHARMACIE.

XXX. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber das Atomgewicht des Kohlenstoffs;

von *J. Berzelius.*

Man hat in neuerer Zeit die Richtigkeit des Atomgewichts des Kohlenstoffs in Zweifel zu ziehen angefangen, man hält es für zu hoch, aus dem Grunde, weil man bei organischen Analysen von sehr kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie z. B. Naphtalin, einen Ueberschufs bekommt, der nicht einem Fehler in dem Atomgewichte des Wasserstoffs zugeschrieben werden kann, da er gröfser wäre als Beobachtungsfehler seyn dürfen. Dumas hat daher den Ausspruch gethan, dafs das Atomgewicht des Kohlenstoffs, so wie es gewöhnlich berechnet wird = 76,438, zu hoch, und dafs es wahrscheinlich nur 75,9 sey.*) Die richtige Kenntnifs des Atomgewichts des Kohlenstoffs ist für die Beurtheilung der organischen Zusammensetzung von grofser Wichtigkeit; $\frac{64}{759}$ von seinem Gewicht ist nicht viel, aber multiplicirt mit 10, 20, 30 und mehr, ist es von sehr grofsem Einflufs bei der Berechnung eines analytischen Resultats. Aus diesem Grunde habe ich eine Prüfung von Dumas's Angabe vorgenommen.

*) Compt. rendus hebdom. 1830. Prm. Sem. p. 464.

Digitized by Google

Es ist ausgemacht, dafs man bei den Versuchen zur Bestimmung der Atomgewichte der einfachen Körper auf die Wahl der Art des Versuches Aufmerksamkeit verwenden mufs, so dafs bei der Ausführung die Geschicklichkeit des Operators so wenig wie möglich von Einflufs wird, und dafs, nachdem man sich zur Untersuchung reines Material verschafft hat, die einzige Manipulation des Operators im Wägen besteht. Von der Art ist der Versuch, welcher der Bestimmung der Zahl zu Grunde gelegt wurde, die bis jetzt als das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 76,438, angenommen wird. Er wurde gemeinschaftlich von Dulong und mir zu Arceuil in Berthollet's Laboratorium mit des letzteren für diesen Endzweck so vortrefflichen Instrumenten angestellt, und bestand in der Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlensäuregases.*)

Nach meiner Ansicht gibt es, wenn es sich um die Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs handelt, kein Versuch, welcher an Zuverlässigkeit mit dem obigen zu vergleichen wäre. Es ist leicht, das Kohlensäuregas rein zu erhalten, eben so leicht ist es zu bestimmen, ob es mit Luft vermischt ist und mit wie viel. Das Resultat beruht nicht auf dem Atomgewicht eines anderen Körpers, worin ein Fehler sich zu einem Beobachtungsfehler beim Versuch hinzuaddiren kann, es ist also, nach meiner Meinung, entscheidend, vorausgesetzt, dafs der Versuch mit solcher Genauigkeit ausgeführt wird, dafs das specifische Gewicht des Gases jedesmal mit Abweichungen nur in einer entfernten Decimalzahl erhalten wird.

Bei den Analysen vom Naphtalin, von dem man alle Ursache hat, anzunehmen, dafs es aus Kohlenstoff und Wasserstoff in dem relativen Verhältnifs von C_5 H_4, C = 93,8728

*) Annal. de Chimie et de Phys. Bd. XV. S. 389.

Digitized by Google

und H = 6,1272, besteht, hat man bei Zusammenrechnung der Verbrennungsproducte stets einen Ueberschufs erhalten, und bei Berechnung des Kohlenstoffatoms zu 76,438, einen Ueberschufs von Kohlenstoff, dessen procentischer Gehalt 93,873 ausmachen müfste, der aber in den meisten Versuchen zu ungefähr 94,5 gefunden wurde. Versuche hierüber wurden angestellt von Faraday, Mitscherlich, Laurent, Dumas, Liebig, Blanchet und Sell, und zuletzt, unter Liebig's Leitung, von Woskresensky*), der nicht weniger als 8 Analysen anstellte, welche alle die von seinen Vorgängern gefundenen Extreme und Zwischenzahlen in sich fassen. Einer seiner Versuche gab für die Zusammensetzung des Naphtalins 6,06 Wasserstoff und 93,94 Kohlenstoff, was mit dem nach der Formel berechneten Resultat so nahe übereinstimmt, dafs die Abweichung nicht in Betracht kommt. Aber von 8 Analysen hatten fünf 94,4 bis 94,6 pCt. Kohlenstoff und eine 95 gegeben. Mitscherlich's beide Analysen gaben 94,34 und 94,44, Liebig's drei Analysen 94,3, 94,2 und 94,6. Dumas in 9 Versuchen 93,8 bis 94,90. Blanchet und Sell 94,46 und 94,56. Zwei Versuche von Marchand endlich haben 93,65 bis 93,82 pCt. Kohlenstoff gegeben.

Nimmt man an, das Atom des Naphtalins bestehe aus $C_4 H_3$ oder aus $C_3 H_2$, so bekommt man einen Gehalt von 94,23 oder 94,84 pCt. Kohlenstoff; dann aber ist der Wasserstoffgehalt zu 5,77 oder 5,16 reducirt, was einen so grofsen bei der Analyse erhaltenen Ueberschufs von Wasser voraussetzt, dafs eine solche Zusammensetzung nicht annehmbar ist. Man kann allerdings sagen, das Atom des Naphtalins brauche keine so geringe Anzahl von einfachen Atomen zu enthalten, wie allgemein angenommen wird, denn in der Naphtalin-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 60.

Digitized by Google

schwefelsäure sind nicht weniger als 4 solcher Atome enthalten oder $C_{20} H_{16}$. Wollte man dann voraussetzen, die wahre Zusammensetzung sey $C_{21} H_{16}$, so wird der procentische Gehalt 94,15 pCt. Kohlenstoff und 5,85 pCt. Wasserstoff; aber dieser Ausweg zur Erklärung gibt doch über den Gewichts-Ueberschufs in seinen zusammengerechneten Bestandtheilen keinen Aufschlufs, und der Ueberschufs an erhaltenem Wasser bei der Analyse wird, nach dieser letzteren Ansicht, grösser als bei einigermaafsen gut ausgeführten Versuchen möglich ist.

Das Verhältnifs verdient also von Neuem genau geprüft zu werden, besonders in Hinsicht der Abweichungen, die von der analytischen Methode herrühren können und vielleicht unzertrennlich davon sind, und die man bei der Analyse von sauerstoffhaltigen Körpern weniger bemerkt, weil der Sauerstoff immer aus dem Verlust berechnet wird.

Das Naphtalin mufs auch auf andere Arten analysirt, und die nach ungleichen Methoden erhaltenen Resultate mit einander verglichen werden. — Dafs in der Analyse des Naphtalins ein Fehler liegt, ist offenbar aus dem Ueberschufs, welchen Alle bei der Berechnung seiner Verbrennungsproducte erhalten haben, und es mufs ausgemittelt werden, worin dieser Fehler liegt. Ich habe hier nur zum Endzweck zu erforschen, ob der Fehler in einer unrichtigen Zahl für das Atomgewicht des Kohlenstoffs begründet ist.

Es ist klar, dafs das Atomgewicht des Kohlenstoffs auch durch die Analyse von kohlensauren und oxalsauren Salzen bestimmbar seyn mufs; kohlensaures und oxalsaures Bleioxyd sind dazu vor allen übrigen geeignet, weil das Atomgewicht des Bleioxyds mit einiger Sicherheit bestimmt ist, und beide Säuren sich so leicht durch Erhitzen austreiben oder zerstören lassen. Ich habe daher mit diesen Salzen einige Versuche angestellt, bei denen mir Hr. Lars Svanberg behülf-

Digitized by Google

lich war, dessen ausgezeichnete Geschicklichkeit durch einige schon früher von ihm der königl. Akademie überreichte chemische Arbeiten bezeugt wird.

Die Versuche wurden mit reinem kohlensaurem Bleioxyd angestellt, erhalten aus reinem salpetersaurem Bleioxyd, dessen Auflösung in eine überschüssige Auflösung von reinem kohlensaurem Ammoniak eingetropft wurde; der Niederschlag wurde vollständig ausgewaschen. Das oxalsaure Salz wurde eben so mit oxalsaurem Ammoniak, und theils mit essigsaurem, theils mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd erhalten.

Das Abfiltriren und Auswaschen der Niederschläge geschah, um die Einmischung von Fasern aus dem Filtrirpapier zu vermeiden, auf die Weise, dafs von einer cylindrischen Flasche der Boden abgeschnitten und der Hals in eine feine Röhre ausgezogen, und in diese ein wenig Baumwolle gelegt wurde. Beim Herausnehmen des gewaschenen Niederschlags wurde eine Lage davon so hoch über dem Baumwollenpfropfen zurückgelassen, dafs eine Einmengung von letzterem unmöglich war.

Die Niederschläge wurden zuletzt bei einer höheren Temperatur getrocknet, jedoch bei einer solchen, wobei keines der Salze in seiner Zusammensetzung verändert werden konnte. Alle Wägungen geschahen mit Substitution, auf einer Wage, die auf beiden Seiten mit 2 bis 300 Grammen belastet, noch für $\frac{1}{10}$ Milligramm einen deutlichen Ausschlag gab.

1. *Kohlensaures Bleioxyd.* 17,8605 Grm. kohlensaures Bleioxyd, bei + 165° getrocknet, im Platintiegel bis zum gelinden Rothglühen erhitzt und dann über Schwefelsäure erkalten gelassen, gaben 14,8559 Gr. Bleioxyd. Das Gewicht der Kohlensäure ist also 2,9446, was für das Atomgewicht der Kohlensäure = 276,405, und für das des Kohlenstoffs = 76,405 gibt.

Digitized by Google

Die Farbe des Bleioxyds war rein gelb, es löste sich in verdünnter Essigsäure ohne eine Spur von Rückstand zu lassen.

Bei einem Versuche, wo salpetersaures Bleioxyd in eine Lösung von reinem kohlensaurem Natron eingetropft und mit dem überschüssigen Alkali gekocht wurde, wurde ein kohlensaures Bleioxyd erhalten, wovon 13,698 Grm. vollkommen ausgewaschen und bei + 160° getrocknet, 10,618 Grm. Glüh-Rückstand gaben, also 2,080 Kohlensäure oder 15,185 pCt. verloren hatten. Wasser zog daraus kohlensaures Natron aus. Es war also aus $NaO, CO_2 + 4 (PbO, CO_2)$ zusammengesetzt.

2. *Oxalsaures Bleioxyd*, durch überschüssige Oxalsäure aus essigsaurem Bleioxyd gefällt, bei + 140° getrocknet. 12,399 Grm. wurden in demselben Glaskolben, worin sie gewogen und getrocknet worden, verbrannt, und hinterliefsen eine blafs citrongelbe Masse, die 9,3478 wog und beim Auflösen in verdünnter Essigsäure 0,1413 metallisches Blei zurückliefs, entsprechend einem Sauerstoff-Verlust = 0,0109, demnach also das Gewicht des Bleioxyds zu 9,3587, und das der Oxalsäure zu 3,0403 ausfällt. Darnach berechnet wird das Atomgewicht der Oxalsäure = 453,022, und das des Kohlenstoffs = 76,511.

3. *Oxalsaures Bleioxyd*, aus salpetersaurem Bleioxyd gefällt, bei 145° getrocknet, = 10,0297, auf gleiche Weise verbrannt, gab, nach der Berechnung des Sauerstoffs zur Oxydation von 0,283 Blei, welches reducirt war, 7,5658 Bleioxyd und 2,4639 Oxalsäure, wonach das Atomgewicht der Oxalsäure zu 454,137, und das des Kohlenstoffs zu 77,068 ausfällt.

4. *Oxalsaures Bleioxyd*, von derselben Bereitung, bei + 150° getrocknet, = 14,0372, gab 10,5921 Bleioxyd und 3,4451 Oxalsäure, deren Atomgewicht hiernach = 453,564 ist, das des Kohlenstoffs = 76,782.

Digitized by Google

Die Eigenschaft des oxalsauren Bleioxyds, mit dem salpetersauren Bleioxyd ein Doppelsalz zu bilden, welches zwar von Wasser zersetzt wird, welches aber durch Waschen mit Wasser wahrscheinlich niemals absolut ausgezogen werden kann, scheint sich hier dadurch zu verrathen, dafs diese beiden Versuche ein höheres Atomgewicht gegeben haben, als die beiden vorhergehenden. Dabei mufs auch bemerkt werden, dafs das aus dem salpetersauren Bleioxydsalz gefällte oxalsaure Blei schwer und krystallinisch war, und dafs durch einen Zufall bei dem letzten Versuch eine Spur von reducirtem Blei verloren ging, ehe es gewogen wurde.

Den beiden Versuchen mit, aus salpetersaurem Bleioxyd gefälltem oxalsaurem Blei kann also kein Stimmrecht zuerkannt werden.

Die Anzahl dieser Versuche ist zwar nicht so grofs, als erforderlich wäre, um nur allein aus ihnen das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen; allein als Proben, ob das aus dem specifischen Gewicht des Kohlensäuregases abgeleitete Atomgewicht hinreichend genau ist, halte ich sie doch für vollkommen befriedigend. Die Mittelzahl aus den beiden Versuchen ist 76,458, was also mit 76,438 so nahe übereinstimmt, als aus solchen Versuchen erwartet werden kann.

Es bleibt nun in Betreff des Atomgewichts des Kohlenstoffs noch ein anderer Umstand übrig, der hier erwähnt zu werden verdient, nämlich, ob die Kohlensäure, die gewöhnlich als $C + 2\,O$ angenommen wird, $C + O$, und das Kohlenoxyd $2\,C + O$ ist, wie Dumas, und nach ihm einige andere französische Chemiker annehmen. Die Frage wäre gleichgültig, wenn sie nicht bei der Anwendung von chemischen Formeln zuweilen zu Verwirrung Anlafs gäbe; denn man mufs entweder wissen, wie der Verfasser der Formel das Atomgewicht des Kohlenstoffs annimmt, oder man mufs nachrechnen, um zu finden, ob das Zeichen C 76,438 oder 32,219

Digitized by Google

bedeutet, dafs diefs Verwirrung veranlafst, ist nicht zu läugnen; so wie auch zu wünschen ist, dafs bei der Anwendung von Formeln dasselbe Zeichen stets dieselbe Zahl bedeute.

Vergleicht man die Wahrscheinlichkeiten für jene beiden Gewichte, so ist, nach meinem Dafürhalten, die gröfste für 76,438. Nach dieser besteht das Kohlenoxyd aus einem Volumen von jedem Element, ohne Verdichtung, und die Kohlensäure aus 1 Vol. Kohlenstoff und 2 Vol. Sauerstoff, condensirt zu 2 Volumen. Nach dem Atomgewicht 32,219 besteht das Kohlenoxyd aus 2 Vol. C und 1 Vol. O, verdichtet zu 2 Vol., und die Kohlensäure aus gleichen Volumen, ohne Condensation. So lange nicht das Volum des Kohlenstoffs in Gasform direct gewogen werden kann, sind beide Ansichten gleich wahrscheinlich.

Vergleichen wir aber diese verschiedenen Ansichten mit der Constitution der kohlensauren Salze, so werden die Wahrscheinlichkeiten für das niedrigere Atomgewicht geringer. Es ist ein so allgemeines Verhalten, dafs in den neutralen Salzen der Säuren 1 Atom Säure auf 1 Atom Basis, und 1 Atom Radical, sowohl von der Säure als der Basis enthalten ist, dafs es für keine andere Säuren constante Ausnahmen gibt, als für solche, die aus 2 At. Radical und 1, 3 oder 5 At. Sauerstoff, d. h. ungeraden Zahlen von Sauerstoffatomen, bestehen. Wenn die Kohlensäure C + O ist, so müssen die neutralen Carbonate von Baryt-, Strontian- und Kalkerde aus 1 At. Basis und 2 At. Kohlensäure bestehen, und es wäre zu erwarten, dafs durch gelinde Glühhitze das eine Atom ausgetrieben werden könnte. Ist dagegen die Kohlensäure C + 2O, so ist das Verhalten dieser Carbonate im Einklang mit der angenommenen Zusammensetzung.

Eine andere Wahrscheinlichkeit für C + 2 O findet sich auch in der Vergleichung von anderen Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff; denn wiegt das Atom des Koh-

Digitized by Google

lenstoffs nur 32,219, so ist die Oxalsäure $C_4\ O_3$, die Honigsteinsäure $C_8\ O_3$, die Mesoxalsäure $C_6\ O_3$, die Krokonsäure $C_{10}\ O_4$, und die Rhodizinsäure $C_{14}\ O_7$, statt der halben Anzahl von Kohlenstoffatomen, wie sie nach dem Atomgewicht 76,438 folgt, und wie, besonders für die Oxalsäure und Mesoxalsäure am wahrscheinlichsten ist. Es scheint, dafs Dumas sich für das halbe Atomgewicht bestimmt habe, weil bei der Berechnung einiger Analysen das Atomgewicht 76,438 die Nothwendigkeit veranlafste, das Vorhandenseyn von $\frac{1}{2}$ Atom Kohlenstoff anzunehmen; aus mehreren dieser Analysen, wie z. B. aus der vom Indigo, ist jedoch dieses halbe Atom verschwunden, nachdem sie mit gröfserer Genauigkeit angestellt worden sind, und jedenfalls wäre es wohl richtiger gewesen, ein so beschaffenes analytisches Resultat im Verdacht der Unrichtigkeit zu haben, als anzunehmen, neutrale Carbonate beständen aus 1 At. Basis und 2 At. Kohlensäure.

Was hier von der Halbirung des Kohlenstoffatoms erwähnt wurde, gilt auch von der Verdoppelung der Atome des Wasserstoffs, Stickstoffs und der Salzbilder, wie sie vorzüglich von den englischen Chemikern gemacht wird, gegen die offenbare Angabe der relativen Volumen. Man hat es einmal so angefangen, und der allgemeine Gebrauch scheint dort einen mächtigeren Einfluſs auszuüben, als Betrachtungen, die aus einer allgemeinen Uebersicht der Wissenschaft geschöpft werden. Es wäre indessen gut, wenn sich in wissenschaftlichen Fragen nichts Anderes geltend machte, als was die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich hat, das Richtigste zu seyn.

Digitized by Google

Ueber die Erscheinungen der Gährung, Fäulniſs und Verwesung und ihre Ursachen;*)

von *Justus Liebig.*

In dem Folgenden will ich versuchen einige Grundsätze zu entwickeln, nach denen, von dem gegenwärtigen Standpunkt der organischen Chemie aus betrachtet, die Erscheinungen beurtheilt werden müssen, welche die von selbst erfolgenden, d. h. durch unbekannte Ursachen veranlaſsten, Zersetzungen und Veränderungen der organischen Materien begleiten.

Betrachten wir zuvörderst die Elemente der organischen Verbindungen, so weiſs man, daſs *Kohlenstoff*, *Wasserstoff*, *Stickstoff* und *Sauerstoff* zu einander einen höchst ungleichen Grad von Anziehung besitzen.

Wir wissen, daſs bei der Verbrennung eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Körpers zuerst der Wasserstoff und nur dann der Kohlenstoff oxydirt wird, wenn der Sauerstoff mehr beträgt als der Wasserstoff nöthig hatte, um damit Wasser zu bilden.

Lassen wir nicht mehr Sauerstoff zu, als der *Quantität* entspricht, die sich mit dem Wasserstoff vereinigt, so schlägt sich der Kohlenstoff als Kienruſs nieder.

Wird eine Verbindung von Stickstoff und Kohlenstoff in der Luft oder im Sauerstoff verbrannt, so geht nur der Kohlenstoff eine Verbindung mit ihm ein, der Stickstoff *scheidet* sich als Gas ab, nur in seltnen Fällen entsteht hierbei eine Oxydationsstufe des Stickstoffs.

*) Abdruck aus der, im Verlage der Winter'schen Buchhandlung erscheinenden *Organischen Chemie* von *J. L.*

Digitized by Google

Kohlenstoff und *Stickstoff* stehen mithin in ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff viel weiter von einander als wie *Kohlenstoff* und *Wasserstoff*.

Wenn dem *Kohlenstoff* unter geeigneten Bedingungen, *Wasserstoff* und *Sauerstoff* gleichzeitig dargeboten werden, so vereinigt sich der *Kohlenstoff* mit dem *Sauerstoff*, es entsteht *ein* oder *mehrere Oxyde des Kohlenstoffs*.

Die Kohle zerlegt das W[illegible]er, wenn beide z. B. in der Glühhitze mit einander in Ber[illegible]kommen, auf der einen Seite werden Kohlenoxyd u[illegible]lensäure gebildet, auf der andern wird Wasserstoffgas in Freiheit gesetzt. (L. Gmelin. Bunsen.)

Wenn in Fällen ähnlicher Art kein freies Wasserstoffgas bemerkbar ist, so *theilt sich* der *Kohlenstoff* in den *Sauerstoff* und *Wasserstoff*, neben Oxyden des Kohlenstoffs entstehen Verbindungen dieses Körpers mit Wasserstoff.

In seiner Verwandtschaft zum *Wasserstoff* wird der *Kohlenstoff* von dem Stickstoff übertroffen. Wird einer Stickstoff- und Kohlenstoffverbindung unter geeigneten Verhältnissen Wasserstoff dargeboten, und ist nicht mehr Wasserstoff vorhanden, als nöthig ist, um mit dem Stickstoff *Ammoniak* zu bilden, so verbindet sich der *Kohlenstoff* nicht mit *Wasserstoff*.

Diesen chemischen Character, das ungleiche Streben also, was sie besitzen, um mehr oder weniger innige Verbindungen untereinander zu bilden, behaupten diese Elemente, gleichgültig in welcher Form sie auch zu einem zusammengesetzten Körper sich vereinigen mögen.

Die genannten vier Elemente vereinigen sich nun mit einander in den mannigfaltigsten Verhältnissen zu zusammengesetzten organischen Atomen.

Das einfachste unorganische Atom enthält zwei, das einfachste organische Atom unter allen Umständen drei Aequiva-

Digitized by Google

lente, das Cyan z. B. enthält 2 Aeq. Kohlenstoff und 1 Aeq. Stickstoff.

Im allgemeinen enthalten die organischen Verbindungen eine gröfsere Anzahl von Atomen oder Aequivalenten in einem zusammengesetzten Atom als die unorganischen, aber auch unter den ersteren finden grofse Verschiedenheiten statt. Ein At. krystallisirter Traubenzucker, welcher 36 Aeq. an Bestandtheilen enthält, ist ein complexer Atom, verglichen mit der krystallisirten Essigsäure, worin nur 12 Aeq. sich befinden; Amygdalin enthält in 1 At. 90 Aequivalente, und die Bestandtheile der thierischen Materien übertreffen an Zusammengesetztheit bei weitem die so eben genannten.

Der Character einer organischen Verbindung ist abhängig von einer eigenthümlichen Form in der die Elemente sich vereinigt haben.

Zwei und mehr Elemente oder Aequivalente von Elementen sind darin in der Form von zusammengesetzten Radikalen enthalten; ihre Verschiedenheit bei gleicher oder ungleicher Zusammensetzung ist ausschliefslich abhängig von der Form und Zusammensetzung dieser Radikale. In einem organischen Atom sind mithin zweierlei Arten von Anziehung thätig.

1. *Die Anziehung des aus Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff etc. zusammengesetzten Radikals zu dem Sauerstoff oder den andern einfachen oder zusammengesetzten Radikalen,* mit denen es verbunden ist.

2. *Die besonderen höchst ungleichen Grade von Anziehungen, welche die Elemente, der Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu einander besitzen.*

Dem Streben der Elemente sich nach den Graden ihrer Verwandtschaft mit einander zu einfacheren innigeren Verbindungen zu ordnen, wirkt die Verwandtschaft des Radikals entgegen.

Digitized by Google

Durch die überwiegende Verwandtschaft des Radikals wird der Charakter, die Eigenthümlichkeit der Verbindung behauptet, indem in Folge derselben die Bestandtheile in einer bestimmten Ordnung zusammengehalten werden. Die ungleiche Verwandtschaft der Elemente zu einander, strebt diese Eigenthümlichkeit zu vernichten.

Mit dem Ausdruck *chemische Differenz*, will ich in dem Folgenden, um Wiederholungen zu vermeiden, den Einfluſs bezeichnen, den diese speciellen Verwandtschaften auf das Bestehen des organischen Atoms ausüben.

Ein organischer Atom enthält, wie aus dem Vorhergehenden sich von selbst ergibt, in seiner eigenthümlichen Constitution eine Ursache, die seine eigne Vernichtung herbeiführt, sobald das Streben seiner Elemente, sich zu einfacheren Verbindungen je nach ihren speciellen Verwandtschaften zu ordnen, mithin ihre chemische Differenz durch irgend andere Ursachen das Uebergewicht über die Verwandtschaft des Radikals erhält.

Die Veränderungen, welche die organischen Atome durch fremde Ursachen erleiden, insofern hierdurch eine neue Ordnung ihrer Elemente veranlaſst wird, begreift man im Allgemeinen unter *organischen Metamorphosen.* Sie unterscheiden sich von andern Zersetzungsweisen, insofern alle Elemente an der Umsetzung Antheil nehmen, kein einzelnes Element mithin abgeschieden wird.

In demselben Verhältniſs als die Anzahl der Atome der Elemente in einem einzelnen organischen Atom zunimmt, wachsen die speciellen Anziehungen der Elemente und damit die Leichtigkeit eine Metamorphose zu erleiden, sie wächst mit der Anzahl und Verschiedenheit der Elemente und mit der chemischen Differenz seiner Bestandtheile.

In organischen Atomen, welche nur zwei Elemente ent-

Digitized by Google

halten, kann ohne Ausscheidung eines Elementes nur einerlei Art von Metamorphose statt finden. Entweder treten mehrere einfache Atome derselben Verbindung einer niedern Ordnung zu einem complexen Atom einer höheren Ordnung zusammen (Cyan zu Paracyan). (Kohlenstoff und Wasserstoff zu flüssigen und festen Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung) oder ein complexer Atom zerfällt in einfache Atome einer niedern Ordnung.

In sehr einfach zusammengesetzten Atomen, welche drei Elemente enthalten, ist die Verwandtschaft des Radikals meistens überwiegend über die speciellen Anziehungen, welche die Elemente zu einander haben; diese Verbindungen besizzen einen bestimmten chemischen Charakter, sie sind Säuren oder Basen oder unfähig eine Verbindung einzugehen (neutral).

Die mehr complexen Atome, in denen die Verwandtschaft des Radikals im Gleichgewicht gehalten wird, durch die speciellen Anziehungen der Bestandtheile, besitzen einen unbestimmten chemischen Charakter, sie sind Säuren gegen starke Basen und Basen gegen starke Säuren.

Die Metamorphosen werden bedingt durch eine Störung des Gleichgewichts in der Anziehung des Radikals zu den Elementen oder Radikalen mit denen es verbunden ist, in Folge einer Steigerung der chemischen Differenz seiner Elemente.

Diese Störung wird bewirkt

a) *durch Aenderung des Cohäsionszustandes, welche zwei oder mehr seiner Elemente durch den Einfluſs der Wärme erfahren.*

b) *Durch Berührung mit einem dritten Körper, der keine Verbindung hierbei eingeht.*

c) *Durch Hinzutreten der Elemente des Wassers.*

d) *Durch gleichzeitiges Zusammentreffen von mehreren dieser Ursachen.*

Digitized by Google

Der Erfolg, der durch diese Ursachen herbeigeführten Metamorphosen ist entweder ein Zerfallen eines complexen Atoms in zwei oder mehr zusammengesetzte Atome von gleicher oder ungleicher Zusammensetzung *(Polymorphose)* oder ein Zusammentreten von zwei oder mehr einfacheren Atomen zu einem einer höheren Ordnung *(Symmorphose)*.

Beispiele der Symmorphose sind:

1) Das Zusammentreten von 3 Aeq. Cyan zu 1 Aeq. Paracyan.
2) „ „ „ 3 „ Cyanwasserstoff zu 1 Aeq. Paracyanwasserstoff.
3) „ „ „ 3 „ Cyansäure zu 1 Aeq. Cyanurs.
4) „ „ „ 3 „ gasförmigem Chlorcyan zu 1 Aeq. festem Chlorcyan.
5) „ „ „ 3 „ Cyan und 1 Aeq. Stickstoff zu 1 Aeq. Mellon.
6) „ „ „ 2 „ Cyanwasserst. u. 1 Aeq. Cyaneisen zu 1 Aeq. Eisenblausäur.
7) „ „ „ 3 „ Aldehyd zu 1 Aeq. Metaldehyd.
8) Die Verwandlung des Cyansäurehydrats in Cyamelid.
9) Die Verwandlung des cyansauren Ammoniaks in Harnstoff etc. etc.

Der Erfolg der Metamorphose eines organischen Atoms durch den Einfluſs der Wärme ist bei stickstofffreien *eine Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff der Verbindung, es entsteht auf der einen Seite ein Oxyd des Kohlenstoffs und auf der andern eine oder mehrere Verbindungen, welche allen Wasserstoff enthalten.*

Essigsäure z. B. zerfällt in Kohlensäure und Aceton, Meconsäure in Kohlensäure und Komen- oder Pyromeconsäure.

Oder es entsteht Wasser und eine Verbindung, welche allen Kohlenstoff enthält.

Aepfelsäure zerlegt sich in Wasser und Fumar- oder Equisetsäure; ameisensaures Ammoniak in Wasser und Blausäure.

Digitized by Google

Bei gleichzeitigem Auftreten von Wasser und Kohlensäure wird Kohle abgeschieden, man erhält in Folge der Umsetzung der Elemente der entstandenen neuen Verbindungen eine grofse Mannigfaltigkeit von neuen Producten. Diefs ist der Erfolg einer Zersetzungsweise, die man im Allgemeinen mit *trockner Destillation* bezeichnet.

Bei näherer Betrachtung des Vorgangs der trocknen Destillation beobachtet man leicht, dafs alle Producte, die hierbei auftreten, welcher Art sie auch seyn mögen, stets in Folge einer und derselben Umsetzungsweise gebildet werden; es ist eine Theilung des Kohlenstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff der Substanz. Die Endresultate dieser Zersetzung sind Kohlensäure und Kohlenoxyd auf der einen und gasförmige flüssige und feste Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite. Bei einem Ueberschufs von Kohlenstoff bleibt Kohle im Rückstand. Wenn bei trocknen Destillationen Wasser gebildet wird, so entsteht in den meisten Fällen keine Kohlensäure, sondern ein Oxyd einer Kohlenwasserstoffverbindung, bei steigender Temperatur ist es diese Verbindung, welche bei ihrer Zersetzung Kohlensäure unter Rücklassung von Kohle liefert. Alkoholdämpfe durch ein schwach glühendes Rohr getrieben, zerlegen sich in Aldehyd, Wasser, ölbildendes Gas und Sumpfgas. Zucker liefert Wasser und Caramel. Stickstoffhaltige Materien liefern Oxyde des Kohlenstoffs, oder Oxyde eines Kohlenwasserstoffs auf der einen, Ammoniak und Kohlenwasserstoffverbindungen auf der andern Seite.

Die trockne Destillation ist mithin eine im Innern der Substanz vorgehende Verbrennung von einem Theil ihres Kohlenstoffs oder Wasserstoffs auf Kosten von allem oder von einem Theil ihres Sauerstoffs, in deren Folge sich die übrigen Elemente zu neuen Verbindungen ordnen.

Je gröfser die Anzahl der Atome ist, welche Bestandtheile des organischen Atoms ausmachen, desto zahlreicher

Digitized by Google

und mannigfaltiger sind die Producte, die hierbei auftreten. Bei der trocknen Destillation des Holzes bildet sich unter andern als das merkwürdigste Produkt, der Holzgeist, neben Kohlensäure, Essigsäure und zahllosen Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die chemische Natur der Producte, die durch den Einfluſs der Wärme auf organische Körper gebildet werden, ist meistens ausschliefslich abhängig von ihrer Fähigkeit bei einer gewissen Temperatur Gasform anzunehmen, und sich damit jeder weiteren Veränderung zu entziehen. In diesen Fällen wirkt mithin die Wärme gleich einer prädisponirenden Verwandtschaft und sie müssen von den eigentlichen Metamorphosen gesondert werden, wo diese Ursache nicht mitwirkt.

Bei dem Zerfallen der Essigsäure besitzt der Körper, dessen Bestandtheile sich umsetzen (Essigsäure), und die entstehenden Producte (Kohlensäure und Aceton) einerlei Zustand, es ist eine reine Metamorphose.

Es ist klar, dafs die Theilung der Elemente durch Störung des Gleichgewichtes der Bestandttheile einer Verbindung nach den nämlichen Gesetzen vor sich gehen mufs, wenn die Bestandtheile des Wassers daran Antheil nehmen, oder wenn dem Einfluſs der Flüchtigkeit eine Gränze gesetzt wird, wenn z. B. organische Materien mit Wasser einer höheren Temperatur ausgesetzt werden.

Oxalursäure zersetzt sich bei 100° in *Kleesäure* und *Harnstoff*. *Oxamid* mit Wasser auf 220° erhitzt, assimilirt die Elemente von 2 At. Wasser, auf der einen Seite entstehen in beiden Fällen Oxyde des Kohlenstoffs, welche allen oder den gröfsten Theil des Sauerstoffs, auf der andern eine Stickstoffverbindung, die allen Wasserstoff enthält. (Henry). *Asparagin* verwandelt sich bei 150° in *asparaginsaures Ammoniak*.

Durch die Metamorphose der *Harnsäure* verwandelt sie sich beim Hinzutreten der Elemente des Wassers bei 200°

Digitized by Google

ohne Gasentwickelung in *Ammoniak* und eine gelbe nicht im Wasser lösliche Säure, welche allen Kohlenstoff enthält.

Rohrzucker oder *Stärke* mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandlen sich beide durch Aufnahme von Wasser in *Traubenzucker*.

Die Metamorphose der Oxalursäure, des Oxamids, ist absolut die nämliche, wie die der Stärke, der einzige Unterschied zwischen beiden ist dadurch gegeben, dafs wir die Form zu kennen glauben, welche das Wasser annimmt, wenn es sich dem Oxamid assimilirt, während wir die Form nicht kennen, in welche es tritt, wenn es sich mit der Stärke verbindet; dafs mithin die ersteren in zwei Verbindungen einer andern Ordnung zerlegt und wieder zusammengesetzt werden können, während uns diefs beim Zucker nicht gelingt.

Die Störung des Gleichgewichts, die Erhöhung der chemischen Differenz der Elemente durch die erhöhte Temperatur, bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente an der Umsetzung der Atome Antheil nehmen, bewirkt in den angegebenen Fällen eine Metamorphose (Oxamid, Oxalursäure) oder eine Symmorphose (Stärke und Zucker).

Die *erhöhte Temperatur* kann in allen diesen Fällen durch Berührung mit andern Körpern, durch *chemische Verwandtschaften* ersetzt werden, gleichgültig, ob die hierzu dienenden Körper eine Verbindung mit dem neuen Produkt oder mit einem seiner Bestandtheile einzugehen vermögen oder nicht.

Rohrzucker verwandelt sich, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur in *Traubenzucker*.

100 Th. *Stärke* mit 600 Th. Wasser und 10 Th. Schwefelsäure verwandeln sich bei 102° (beim Sieden der Mischung) *in 7 Stunden* in Traubenzucker, bei 120° geht die nämliche Metamorphose *in einigen Minuten*, und bei 109° geht sie in drei Stunden vor sich, wenn, anstatt 10 Th. Schwefelsäure, nur 1 Theil genommen wird.

Digitized by Google

Meconsäure in Berührung mit heifser Salzsäure zerfällt augenblicklich in *Komensäure* und *Kohlensäure*; *Alloxan* in *Kleesäure*, *Alloxantin* und *Oxalursäure*; *Salicin* mit verdünnter Schwefelsäure in *Saliretin* und *Traubenzucker*; *Phloridzin* in *Phloretin* und denselben Körper; *Asparagin* mit Säuren in *asparaginsaures*, Oxamid in *oxalsaures Ammoniak*.

Die Metamorphosen des Oxamids und Asparagins durch Säuren, erklärt man gewöhnlich als bedingt durch eine Prädisposition der Säure zum Ammoniak, allein $\frac{1}{1000}$ Kleesäure bewirkt sie ebenfalls, und salpetersaurer Kalk bewirkt sie nicht, obwohl in dem letzteren Fall zwei Verwandtschaften, die der Salpetersäure zum Ammoniak und die der Oxalsäure zum Kalk in Thätigkeit gesetzt werden.

Durch prädisponirende Verwandtschaft, durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien und andern Körpern wird das Gleichgewicht zwischen den Anziehungen der Elemente einer organischen Verbindung unter allen Umständen gestört, es bilden sich durch Umsetzung der Elemente neue Producte, deren chemische Eigenschaften entgegengesetzt sind den Eigenschaften des einwirkenden Körpers und die mithin seiner Wirkung eine Gränze setzen, indem sie sich mit ihm verbinden.

Starke Säuren veranlassen die Bildung von Wasser oder eines basischen Körpers, starke Basen zwingen gewissermafsen die Elemente zu einer Säure zusammenzutreten, wobei gewöhnlich die Elemente des Wassers Antheil nehmen.

Diese Art von Zersetzungen sind vollkommen denen ähnlich, welche die unorganischen Verbindungen durch dieselben Ursachen erleiden.

Es findet kein anderer Unterschied statt, als dafs bei organischen Verbindungen die Anzahl der Produkte, die hierbei gebildet werden können, und die Leichtigkeit eine Metamorphose zu erleiden, in demselben Grade zunehmen, als die An-

Digitized by Google

zahl der Atome der Elemente in einem organischen Atom, und die chemische Differenz seiner Bestandtheile gröfser ist.

Bei unorganischen Atomen oder bei einfach zusammengesetzten organischen (Kleesäure und Schwefelsäure) ist die Zersetzung an eine bestimmte Bedingung geknüpft, allein bei complexen organischen Atomen ändern sich die Producte mit der Verschiedenheit, der Concentration des einwirkenden Körpers und mit der Temp., bei welcher die Zersetzung vor sich geht.

An der Mannigfaltigkeit der Umsetzungen und Zersezzungsprodukte kann am sichersten die complexe Zusammensetzung eines organischen Atoms beurtheilt werden, da alle in der unorganischen Chemie geltenden Anhaltspunkte, die Menge der Substanz z. B. die sich mit 1 Aeq. Basis verbindet, ihre Bedeutung völlig verlieren. Das Atomgewicht des Alloxans ist völlig unbekannt und die Zweifel über die wahre Formel des Zuckers können nach den bekannten Regeln nicht gelöst werden.

Es ist klar, dafs mit der Zunahme des Sauerstoffs in einem organischen Atom die Leichtigkeit seiner Zerlegung wächst, eben weil mit der Masse des Sauerstoffs seine Verwandtschaft zu den Elementen zunimmt, welche das Radikal bilden; in dem nämlichen Verhältnifs mufs natürlich seine Zersetzbarkeit mit der Menge des Sauerstoffs abnehmen (Ammelin, Melamin, Talgsäure etc.).

Die Kraft, mit welcher die Bestandtheile eines Körpers zu einer Verbindung von bestimmten Eigenschaften zusammengehalten werden, ist unter den bekannten Verbindungen unendlich verschieden. Es gibt Verbindungen, welche durch die stärksten Verwandtschaften nicht überwunden werden können, es gibt andere, welche sich durch die schwächsten Störungen des Gleichgewichts in den Anziehungen ihrer Bestandtheile zerlegen, wo die unmerklichsten Temperaturunterschiede, die kleinste Störung des Elektricitätzustandes ein Zerfallen bewirken. In der Natur ist aber ein ewiger Wech-

Digitized by Google

sel der Temperatur an und für sich gegeben, und jede Berührung zweier differenten Körper bewirkt, da eine absolute Indifferenz in der Anziehung zwischen verschiedenartigen chemischen Verbindungen nicht denkbar ist, eine Störung der Affinität, und da zwei Körper nicht gepreſst, geschlagen, gerieben oder nur berührt werden können, ohne den Electricitätszustand zu ändern, so sind dieſs hinreichende Störungen der Affinität bei Verbindungen, in welchen die Verwandtschaft der Bestandtheile unendlich klein ist.

Das *zweite Oxyd des Wassers*, die höchste *Schweflungsstufe des Wasserstoffs*, die *Nitroschwefelsäure* und mehrere andere Körper gehören zu dieser Klasse von Verbindungen; sie zerlegen sich nach und nach unabwendbar von selbst durch die kleinsten Temperaturwechsel und diese nach u. nach vorgehende Zersetzung wird zu einer augenblicklichen, durch Berührung mit feinzertheilter Kohle, Platin und zahllosen andern festen Körpern, ohne dafs diese hierbei eine Veränderung erleiden.

Man hat zur Erklärung dieser Zersetzungsweisen eine besondere Ursache gesucht, allein mit Unrecht. Wenn man nicht annehmen will, dafs Reibung oder Stofs die katalytische Kraft in dem *knallsauren Silberoxyd*, *-Quecksilberoxydul*, in dem Berthollet'schen *Knallsilber*, dafs sie bei dem *Chloroxyd* oder der *chlorigen* Säure die Wärme der Hand, oder eine etwas höhere Temperatur hervorruft, so kann diese Kraft ebenfalls bei der Zersetzung des *Wasserstoffschwefels* oder *Wasserstoffsuperoxyds* nicht thätig seyn, der Unterschied liegt lediglich darin, dafs die Zersetzung in dem einen Fall in einem *festen* Körper, in dem andern in einem *Gase*, und in den Fällen, wo man die neue Ursache voraussetzt, in einer *Flüssigkeit* vor sich geht.

Ich habe in dem Vorhergehenden die Ursachen angedeutet, welche die Metamorphosen der organischen Atome bedingen, und die Regeln berührt, nach denen die Umsetzungen

Digitized by Google

der Elemente in allen denjenigen Fällen erfolgen, welche von den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen abweichen.

Ich will nun jetzt die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf eine bis jetzt nicht beachtete Ursache lenken, durch deren Wirkung die Metamorphosen und Zersetzungserscheinungen hervorgerufen werden, die man im Allgemeinen mit *Verwesung, Fäulniſs, Gährung* und *Vermoderung* bezeichnet.

Diese Ursache ist die Fähigkeit, welche ein in Zersezzung oder Verbindung, d. h. in einer chemischen Action begriffener Körper besitzt, in einem andern ihn berührenden Körper dieselbe Thätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt.

Diese Wirkungsweise läfst sich am besten durch einen brennenden Körper (einen in Action begriffenen) versinnlichen, mit welchem wir in andern Körpern, indem wir sie den brennenden nähern, dieselbe Thätigkeit hervorrufen.

Die Fähigkeit eines, in Zersetzung oder Verbindung begriffenen, Körpers in einem andern Affinitäten hervorzurufen, die vorher nicht vorhanden waren, oder die Verwandtschaft seiner Elemente in dem Grade zu steigern, dafs sie Verbindungen eingehen, die sie vorher nicht eingingen, ist ein eigenthümliches Vermögen, eine besondere Aeufserung der Affinität, wirkend gleich einer eigenthümlichen Kraft. Bei dem brennenden Körper ist diese Ursache die erhöhte Temperatur.

Die Allgemeinheit dieser Ursache liefse sich mit zahllosen Erfahrungen belegen, es wird genügen, wenn ich einige davon hier anführe.

Platin z. B. besitzt nicht die Fähigkeit, die Salpetersäure zu zerlegen und sich darin zu lösen. Mit *Silber* legirtes Platin löst sich mit Leichtigkeit in Salpetersäure. Die Fähigkeit, welche das Silber besitzt, überträgt sich auf das Platin, dem sie für sich abgeht, beide Metalle nehmen Sauerstoff auf, indem sie die Salpetersäure zerlegen.

Digitized by Google

Manganhyperoxyd, *Silberoxyd*, *Bleioxyd* und andere Oxyde zerlegen das Wasserstoffhyperoxyd, aber diese Oxyde erfahren für sich die nämliche Zersetzung, mit dem Sauerstoff des *Wasserstoffoxyds* entwickelt sich aller Sauerstoff des Silberoxyds, die Hälfte des Sauerstoffs des Bleioxyds und bei Gegenwart einer Säure die Hälfte des Sauerstoffs des Manganhyperoxyds und bei diesen Körpern geht die Zersetzung in verdünnten Flüssigkeiten ohne die merklichste Temperaturerhöhung vor sich.

Stickgas kann im Sauerstoffgas nicht zum Verbrennen gebracht werden, mit Wasserstoffgas gemengt und in der Luft oder im Sauerstoffgas angezündet, verbrennt der Wasserstoff zu Wasser, der *Stickstoff* zu *Salpetersäure*.

Das Wasser wird bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht durch Kupfer zerlegt, nur schwierig und bei Anwendung von Wärme durch das Nickel, mit Leichtigkeit durch Zink. *Neusilber*, die bekannte Legirung dieser drei Metalle, löst sich mit Leichtigkeit unter Wasserstoffgasentwickelung in verdünnter Schwefelsäure. Das Zink ertheilt hier dem Kupfer eine Fähigkeit, die es für sich selbst nicht besafs.

Die merkwürdigste Beobachtung in Beziehung auf organische Verbindungen ist von Th. de Saussure gemacht worden. In seiner Abhandlung*) über den Einfluſs gährender Materien auf ein Gemenge von Knallluft hat derselbe den Vorgang der Gährung bei weitem mehr aufgeklärt, als es durch alle vor ihm angestellte Untersuchungen geschehen ist.

Mit Wasser durchdrungene *Dammerde*, *Ackererde*, *Holzfaser (Baumwolle)*, *Seide*, *Saamen* nehmen unter bestimmten Bedingungen Sauerstoff auf, indem sie Kohlensäure abgeben; dieſs ist eine bekannte Erfahrung.

---

*) Biblioth. univ. de Genève Febr. 1838 S. 360.

Digitized by Google

Werden aber unter den nämlichen Bedingungen dieselben Materien in eine Mischung von Sauerstoff und Wasserstoffgas gebracht, so verschwindet mit dem Sauerstoffgas gleichzeitig Wasserstoffgas, beide vereinigen sich zu Wasser. Die Veränderung, welche die organische Substanz erleidet, theilt sich dem Wasserstoff mit.

Die angeführten Erfahrungen reichen hin, um die Existenz dieser eigenthümlichen Wirkungsweise darzuthun, ich habe noch Gelegenheit im Verfolg dieses Gegenstandes Beispiele anderer Art zu erwähnen, welche genügen, um jeden Zweifel zu verbannen.

Ehe ich auf eine nähere Entwickelung eingehe, ist es nöthig, einige bestimmtere Begriffe über das Wesen der oben bezeichneten Erscheinungen festzusetzen.

Unter *Verwesung* (Eremacausie von ἠρέμα allmählig und καῦσις Verbrennen) begreift man im Allgemeinen die Veränderungen, welche organische Materien bei gewöhnlicher oder in einer die gewöhnliche etwas übersteigenden Temperatur erfahren. Diese Veränderungen finden nur statt in befeuchtetem Zustande, sie hören bei dem Gefrierpunkte des Wassers auf, sie stellen sich bei Abschluſs des Sauerstoffs nicht ein.

Wird bei einem in Verwesung begriffenen Körper der Zutritt der Luft durch Wasser abgeschlossen, so geht er in *Fäulniſs* über.

Die Verwesung ist eine Verbrennung in niederer Temperatur, in welcher die Elemente der Substanz, je nach ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff, ungleichen Antheil nehmen.

Die *Fäulniſs* ist eine Verwesung, in welcher der Sauerstoff der Atmosphäre keinen Antheil nimmt, es ist eine Verbrennung von einem oder mehreren Elementen der Substanz, auf Kosten des in der Materie selbst enthaltenen Sauerstoffs, oder des Sauerstoffs des Wassers, oder auf Kosten beider zugleich.

Digitized by Google

Bei gehindertem Zutritt des Sauerstoffs und bei Mangel von Wasser tritt Fäulnifs und Verwesung gleichzeitig ein, diesen Zersetzungsprozefs nennt man *Vermoderung*. (Aposepsie.)

Mit *Gährung* (Fermentatio) bezeichnet man die Fäulnifs von vegetabilischen Substanzen, welche bei diesem Zersetzungsprozefs keinen, oder keinen unangenehmen Geruch verbreiten.

Nach dem bekannten Verhalten der Elemente organischer Körper mufs als Grundsatz angenommen werden, dafs in einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten verwesenden Körper ein Theil oder aller Wasserstoff sich, als der verbrennlichste Bestandtheil zuerst und ausschliefslich mit dem einwirkenden Sauerstoff verbindet und damit Wasser bildet, der Sauerstoff der Substanz bleibt mit den übrigen Elementen entweder zu einem oder mehreren an Wasserstoff ärmeren Oxyde vereinigt, oder er verbindet sich mit einem Theil des Kohlenstoffs der Materie zu Kohlensäure, die sich von den übrigen Elementen trennt.

Der Kohlenstoff der Substanz geht allein und direct nicht eher eine Verbindung mit dem einwirkenden Sauerstoff ein, als bis aller damit verbundene Wasserstoff in Wasser verwandelt ist.

Eine Substitution des Wasserstoffs durch ein Aequivalent Sauerstoff findet in der Verwesung nicht statt.

Wird bei dem Acte der Verwesung mehr Sauerstoff aufgenommen, als der Menge des in Wasser verwandelten Wasserstoffs entspricht, so ist ein wasserstoffärmeres Oxyd entstanden, was die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aufzunehmen und eine höhere Oxydationsstufe zu bilden.

Diese Regeln sind abgeleitet von den zwei Verwesungsprozessen, welche ausschliefslich studirt und bekannt sind; von der Essigsäurebildung aus Alkohol und der Humusbildung aus verwesenden Vegetabilien. Es bedarf, wie sich von selbst versteht, weiterer Erfahrungen, um sie zu berichtigen und zu erweitern.

Digitized by Google

In der Verwesung des Alkohols werden durch den einwirkenden Sauerstoff zwei Aequivalente Wasserstoff hinweggenommen und in Wasser verwandelt, es bleibt ein an Wasserstoff ärmeres Oxyd, der *Aldehyd*, welcher allen Sauerstoff des Alkohols enthält.

Bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs nimmt der *Aldehyd* zwei Aequivalente Sauerstoff auf und verwandelt sich in Essigsäure. Eine Substitution nach Art, wie sie der Wasserstoff durch *Chlor*, *Jod* und *Brom* durch Körper erfährt, von denen Dumas es wahrscheinlich gemacht hat, dafs sie nach ähnlichen Regeln, wie bei den isomorphen Substanzen vor sich geht, findet demnach in der Essigbildung nicht statt.

In der Verwesung des Holzes wird für jedes Volumen des aufgenommenen Sauerstoffs ein Vol. Kohlensäure abgeschieden.

Wäre die Kohlensäurebildung in diesem Prozefs eine Folge der directen Oxydation des Kohlenstoffs, so müfste eine Materie zurückbleiben, von gröfserem Wasserstoff und geringerem Kohlenstoffgehalt. Diefs ist nicht der Fall.

Es bleibt eine Substanz zurück, welche die Elemente des Wassers und mehr Kohlenstoff enthält, als der Körper, aus dem sie sich gebildet hat.

Es ist demnach gewifs, dafs der aufgenommene Sauerstoff an den Wasserstoff getreten ist, während die Kohlensäure von der Holzfaser herrührt.

Drückt man die Zusammensetzung des Holzes durch die Formel . . . . . $C_{36}H_{48}O_{24}$
aus, so werden bei seiner Verwesung 24 At.
Wasserstoff hinweggenommen, ... H_{24}
die sich mit 12 At. Sauerstoff zu Wasser verbinden. Von den Elementen, welche übrig bleiben $C_{36}H_{24}O_{24}$
trennen sich 6 At. Kohlensäure . . . . . $C_6 \quad O_{12}$
es bleibt *Humus, Ulmin*, eine an Kohlenstoff
reichere Verbindung . . . . . $C_{30}H_{24}O_{12}$*)

*) Der von Herrn Malaguti analysirte, aus dem Zucker durch Be-

welche Wasserstoff und Sauerstoff nicht in der Form von Wasser enthält und die mithin fähig ist, weiter zu verwesen, d. h. durch Sauerstoff weitere Veränderungen zu erfahren. Denkt man sich allen Wasserstoff hinweggenommen und allen Sauerstoff in der Form von Kohlensäure von dem Holz getrennt, so bleiben zwei Drittel von dem Kohlenstoff der Substanz in mehr oder weniger feinzertheiltem Zustande.

Das erste Produkt dieser Verwesung ist *Humus*, das letztere der *Moder*. Der Moder ist Kohle, welche in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser, den Hauptbestandtheil des *Torfs* und der *Braunkohle* ausmacht. *)

Reiner Moder, so wie er in dem Torf und der Braunkohle enthalten ist, hat eben so wenig Einfluſs auf die Ernährung und das Wachsthum der Pflanzen als wie feinzertheilte Holzkohle oder Kienruſs, denn er ist ausschlieſslich bedingt, durch die bei der Verwesung des Holzes und des Humus erzeugte Kohlensäure. Jede Beurtheilung der Güte des Bodens aus der Menge der in Kali löslichen Materien wird damit unzuverlässig und ungenau.

Die *Fäulniſs* entsteht in Folge einer Störung des Gleichgewichts in den Anziehungen der Elemente eines complexen organischen Atoms.

Das Endresultat dieser Umsetzung ist eine neue Ordnung der Elemente, welche ausschlieſslich abhängig ist, von der besonderen Verwandtschaft, die sie zu einander haben, indem keine Art von Prädisposition auf sie einwirkt, sie erfolgt nur

---

handlung mit Säuren erhaltene Körper, (acide ulmique, ulmine) enthält die in dieser Formel aufgeführten Verhältnisse an Elementen plus 3 At. Wasser.

*) Die Braunkohle von *Salzhausen*, *Nauheim* und *Laubach*, welche frei ist von bituminösen Bestandtheilen, enthält Sauerstoff und Wasserstoff in dem nämlichen Verhältniſs wie im Wasser.

Digitized by Google

bei Gegenwart von Wasser, dessen Elemente meistens Antheil an dieser Umsetzung nehmen.

In dieser Beziehung sind die Produkte der Fäulnifs absolut ähnlich den Produkten, die sich durch den Einflufs der Wärme auf organische Materien bilden.

Der einzige Unterschied zwischen der trocknen Destillation und der Fäulnifs beruht darauf, dafs der Einflufs, den die Flüchtigkeit oder Feuerbeständigkeit der Producte auf ihre Bildung ausübt, bei der Fäulnifs hinwegfällt, so dafs mithin beide nur in denjenigen Fällen vollkommen mit einander vergleichbar sind, wo aller Kohlenstoff Antheil an der Metamorphose nimmt. Man könnte die Fäulnifs eine trockne Destillation nennen, welche im Wasser und in einer die gewöhnliche um etwas übersteigenden Temperatur vor sich geht, wenn der Ausdruck trockene Destillation dem Begriff einer Metamorphose substituirt wird.

Traubenzucker und Essigsäurehydrat haben einerlei Zusammensetzung.

Der Zucker zerlegt sich bei seiner Fäulnifs in Kohlensäure und Alkohol. Die Kohlensäure enthält $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoff, der Alkohol allen Wasserstoff des Zuckers.

Die Essigsäure zerfällt in ihrer Metamorphose durch Wärme in Kohlensäure und Aceton. Die Kohlensäure enthält $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoff, das Aceton allen Wasserstoff der Essigsäure.

Ein in Verwesung begriffener Körper fault, wenn die Luft abgeschlossen wird, ein in Fäulnifs begriffener, nimmt an der Luft Sauerstoff auf, er verwest.

Alle antiseptischen Materien verhindern die Verwesung, alle die Verwesung aufhebende Substanzen (Sublimat, Holzkohle) verhindern die Fäulnifs.

Feuchte vegetabilische Materien verwesen an der Luft, sie nehmen Sauerstoff auf, der sich mit ihrem Wasserstoff verbindet, der Sauerstoff der Substanz vereinigt sich mit ei-

Digitized by Google

nem Theil ihres Kohlenstoffs zu Kohlensäure, die sich als Gas entbindet.

In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas hört die Verwesung dieser Materien auf, sie gehen in Fäulnifs über, eben so wie in der Luft entwickeln sie Kohlensäure. Es ist evident, dafs der Sauerstoff dieser Kohlensäure von der Substanz und nicht von der Atmosphäre hergenommen wird. (Saussure).

Pflanzenfaser, welche unter Wasser fault (auf dem Boden von Sümpfen) entwickelt Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. 1 At. Holz und 3 At. Wasser enthalten die Elemente von 6 At. Kohlensäure und 6 At. Sumpfgas.

Speisen und andere Stoffe in einem hermetisch geschlossenen Gefäfse zur Siedhitze des Wassers erwärmt, lassen sich unverändert aufbewahren. Der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft als Bedinger der Verwesung und in Folge derselben der Fäulnifs, geht eine Verbindung in einer Temperatur ein, in welcher keine Fäulnifs statt finden kann. Wird das Gefäfs geöffnet, so fängt bei Luftzutritt die Verwesung und Fäulnifs wieder an.

Die meisten Braunkohlenarten und Torf, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnifs wie im Wasser enthalten, sind unzweifelhaft entstanden in Folge der Vermoderung der Holzfaser; durch *Verwesung* trennte sich aller oder ein Theil des Wasserstoffs, durch *Fäulnifs* der Sauerstoff derselben, von den Elementen des Holzes. Denkt man sich die letztere Metamorphose in einer etwas höheren Temperatur und unter einem hohen Drucke vor sich gehend, so müfsten auf der einen Seite ungeheure Massen von Kohlensäure, und auf der andern Ablagerungen von Kohlenstoff entstehen, die einen Theil des Wasserstoffs der Substanz enthalten; die *Steinkohlen* und manche Arten von Braunkohlen sind diese Ueberreste der Metamorphose des Holzes, eine Beziehung zwischen ihrer Zusammensetzung und der des Holzes kann jetzt mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Nach der Analyse von Richardson und Regnault wird die Zusammensetzung der brennbaren Materie der Splintkohle von Newcastle und Cannelkohle von Lancashire durch die Formel $C_{24} H_{16} O$ oder durch $C_{24} H_{24} + H_2 O$ ausgedrückt. Diefs ist aber die Zusammensetzung des Ulmins (siehe S. 266) von dem sich die Elemente von 6 Atomen Kohlensäure getrennt haben.

Die Backohle von Caresfield bei Newcastle ist aus Cannelkohle, entstanden, indem sich von den Elementen derselben, die Bestandtheile von 4 At. Kohlenstoff und 8 At. Wasserstoff abgeschieden haben.

Diese Entwickelungen sind, wie sich von selbst versteht, nur als Vermuthungen zu betrachten, die sich von den angenommenen nur in so fern unterscheiden, als sie eine Basis haben. Jedenfalls ist es eine merkwürdige Erscheinung, dafs die sogenannten bösen Wetter in Braunkohlengruben nicht aus entzündlichen Gasen, sondern aus Kohlensäure bestehen und dafs alle Braunkohlenlager von dem Vogelsberg durch die Wetterau längs dem Taunus bis nach der Eifel hin, ohne Ausnahme von Kohlensäurequellen begleitet sind, aus denen sich die zahlreichen Säuerlinge dieser Gegenden an allen Orten bilden, wo Quellen von süfsem Wasser zu Tage kommen.*)

*) Ueber die Bildung der Säuerlinge aus Kohlensäure hat man in diesen Gegenden sehr bestimmte und interessante Beobachtungen gemacht. In der Nähe von Salzhausen befand sich vor einigen Jahren ein vortrefflicher Säuerling, welcher von der ganzen Umgegend in Gebrauch genommen war; bei dem Fassen der Quelle wurden die Seitenöffnungen, aus der sich das kohlensaure Gas in Strömen entwickelte zugemauert, und man hatte von dem Augenblicke an süfses Quellwasser. Bei dem Ausräumen des Mineralbrunnens bei Friedberg beobachtete Hr. Salineninspector Wilhelmi, dafs die Kohlensäure von der Seite aus Kanälen ausströmte, die Quelle, welche von unten kam, war süfses Wasser. Die nämliche Erfahrung wurde von Herrn Oberbergrath Schapper bei dem Ausräumen des berühmten Fachinger Brunnens gemacht.

Digitized by Google

In animalischen Materien geht die Metamorphose der Fäulnifs leichter von statten, als in vegetabilischen, theils weil die chemische Differenz ihrer Bestandtheile gröfser ist, theils weil sie die Atome der vegetabilischen an Zusammengesetztheit bei weitem übertreffen.

Die gröfsere chemische Differenz liegt in der Verwandtschaft des Kohlenstoffs oder des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs zum Sauerstoff einerseits und der einseitigen Verwandtschaft, welche der Stickstoff zum Wasserstoff besitzt.

Alle stickstoffhaltige Materien, in denen die Mannigfaltigkeit und Leichtigkeit der Veränderungen, die sie durch die Einwirkung chemischer Agentien erfahren, eine auffallende Zusammengesetztheit erkennen läfst, oder in welcher die chemische Differenz ihrer Elemente überwiegend grofs ist, erleiden, wenn ihnen die Bestandtheile des Wassers dargeboten werden, die Metamorphose der Fäulnifs bei gewöhnlicher Temperatur.

Das einfachste Beispiel des letzteren bieten das *Cyan*, die *Blausäure* und die *Cyansäure* dar, wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht werden.

Ameisensäure und Ammoniak sind die Produkte der Fäulnifs der *Blausäure*.

Kleesäure und Ammoniak sind die Produkte der Fäulnifs des *Cyans*.

Kohlensäure und Ammoniak sind die Produkte der Fäulnifs des *Cyansäurehydrats*.

Cyansaures Ammoniak, blausaures Ammoniak, die sich gleichzeitig mit den angegebenen bilden, sind die Produkte von gewöhnlichen chemischen Zersetzungen. *Harnstoff* und *Paracyanwasserstoff* und *Paracyansäure* sind Produkte einer Symmorphose.

Das Ammoniak, was sich in diesen Metamorphosen bildet, entspricht dem Aceton oder dem Alkohol, bei der Metamor-

Digitized by Google

phose der Essigsäure oder der Fäulnifs des Zuckers, auf der einen Seite entstanden Oxyde des Kohlenstoffs oder das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, auf der andern eine Stickstoffverbindung, welche allen oder den übrigen Wasserstoff enthält.

Von einer Prädisposition, wie bei gewöhnlichen Zersezzungen, kann hierbei keine Rede seyn, es ist eine Spaltung in 2 zusammengesetzte Atome, die mit einander vereinigt bleiben.

Die Bildung des Harnstoffs aus den Elementen des cyansauren Ammoniaks mufs, nach ähnlichen Grundsätzen erklärt werden.

Er mufs entstehen, in Folge einer Theilung der Bestandtheile seines Radikals, des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den Wasserstoff und Sauerstoff, und offenbar hat Hr. Dumas den chemischen Charakter des Harnstoffs am richtigsten aufgefafst, in so fern er ihn durch eine Formel ausdrückt, in der der Kohlenstoff mit allem Sauerstoff und der Stickstoff mit allem Wasserstoff verbunden gedacht wird.

Den nämlichen Grundsätzen nach mufs die Umsetzung des Cyansäurehydrats in Cyamelid betrachtet werden.

Harnstoff und *Cyamelid* unterscheiden sich von dem *doppeltkohlensauren* und *kleesauren Ammoniak*, nur dadurch, dafs die letzteren *Salze*, also Verbindungen sind, in denen sich die Bestandtheile ersetzen lassen, durch Metalloxyde und Säuren, während wir keine Wege kennen, um das Amid durch eine analoge Verbindung, oder das Radikal durch ein anderes Radikal abzuscheiden und zu ersetzen; eben weil Harnstoff und Cyamelid keine Salze, sondern Verbindungen von Radikalen sind.

Viele stickstoffhaltige Materien, welche Bestandtheile von Thieren und Pflanzen ausmachen, erleiden von dem Augenblick an, wo sie aufhören, dem lebenden Organismus anzugehören, wo sie mit Wasser und Luft zusammengebracht werden, eine fortschreitende Veränderung; sie gehen von selbst in Verwesung, in Fäulnifs über. Blut und Pflanzensäfte

Digitized by Google

können nicht mit Luft zusammengebracht werden, ohne dafs sich ihre Beschaffenheit ändert; es wird Sauerstoff absorbirt, es beginnt Verwesung und in Folge derselben Fäulnifs.

Die Fäulnifs dieser Materien zerfällt in mehrere Perioden; die Verbindungen, welche im Anfang gebildet wurden, verschwinden gegen das Ende der Metamorphose; Kohlensäure, Ammoniak, Wasser und ein dem Humus ähnlicher Körper, sind die letzten Produkte derselben.

Stickstofffreie, organische Verbindungen gehen, bis auf wenige Ausnahmen, im Zustande der Reinheit, von selbst nicht in Fäulnifs über; diese Metamorphose stellt sich nur dann ein, wenn sie mit in Fäulnifs begriffenen, in der Regel also, mit stickstoffhaltigen, Substanzen in Berührung gebracht werden. *Faulendes Muskelfleisch, Urin, Hausenblase, Osmazom, Eiweifs, Käse, Gliadin, Kleber, Legumin, Blut* bringen, in Zuckerwasser gebracht, die Fäulnifs des Zuckers (Gährung) hervor.

Im vorzüglichen Grade besitzt diese Eigenschaft ein Körper, dem man gerade defshalb den Namen *Ferment* gegeben hat. Man betrachtet das Ferment als eine chemische Verbindung, welche durch ihren Contact mit Zuckerwasser eine Zersetzung hervorruft.

Man verglich seine Wirkungsweise mit der des Silbers und Platins auf Wasserstoffhyperoxyd, welche beide, indem sie Zersetzung bewirken, nicht die geringste Veränderung erleiden, allein diese Ansicht ist bei genauer Betrachtung nur ein Ausdruck der Erscheinung, sie gibt keinen Aufschlufs über die Ursache, durch die sie bewirkt wird.

Das sogenannte *Ferment* entsteht in Folge einer Metamorphose, welche in zuckerhaltigen Pflanzensäften bei Zutritt der Luft beginnt, und bei Abschlufs derselben ohne Unterbrechung bis zu einem gewissen Punkte fortfährt; in dem Ferment findet sich aller Stickstoff der stickstoffhaltigen Be-

Digitized by Google

standtheile der Pflanzensäfte wieder, die man als *Pflanzeneiweifs*, *Kleber*, *Pflanzenleim* kennt; es entsteht mithin in Folge einer Veränderung, die in diesen Materien vor sich geht; es besitzt in den meisten Fällen einerlei Beschaffenheit.

Wenn man die zahllosen wichtigen Beobachtungen, welche von Thenard, Colin und andern über diesen Körper gemacht worden sind, zusammenfafst, so ergibt sich, dafs es eine äufserst leicht veränderliche Materie ist, die in einer ununterbrochen fortschreitenden Metamorphose, Fäulnifs, Verwesung oder Gährung, oder wie man sie nennen will, begriffen ist.

Ich werde versuchen, diesen Beobachtungen eine bestimmte Bedeutung zu unterlegen, es wird sich daraus von selbst ergeben, dafs das Ferment kein eigenthümlicher Erreger ist, sondern Fäulnifs und Gährung nur in Folge der Veränderung hervorbringt, die es selbst erleidet.

Das Ferment ist ein in Fäulnifs und Verwesung begriffener Körper, es verwandelt den Sauerstoff der umgebenden Luft in Kohlensäure, und entwickelt noch Kohlensäure aus seiner eignen Masse (Colin), unter Wasser fährt es fort, Kohlensäure, nach einigen Tagen übelriechende Gasarten, zu entwickeln (Thenard), und ist zuletzt in eine, dem alten Käse ähnliche Masse verwandelt (Proust); seine Fähigkeit, Gährung zu erregen, ist mit der Vollendung dieser Fäulnifs verschwunden.

Zur Erhaltung der Eigenschaften des Ferments (zur Unterhaltung seiner Fäulnifs) ist die Gegenwart des Wassers eine Bedingung, schon durch blofses Auspressen wird seine Eigenschaft Gährung zu bewirken verringert, durch Austrocknen wird sie vernichtet; sie wird vernichtet durch *Siedhitze*, *Alkohol*, *Kochsalz*, ein Uebermafs von *Zucker*, *Quecksilberoxyd*, *Sublimat*, *Holzessig*, *schweflige Säure*, *salpetersaures Silberoxyd*, *ätherische Oele*, durch alle Substanzen mithin, welche der Fäulnifs entgegenwirken.

Digitized by Google

Der unlösliche Körper, den man Ferment nennt, bewirkt die Gährung nicht. Wenn man Bier oder Weinhefe mit ausgekochtem kaltem destillirtem Wasser sorgfältig auswäscht, mit der Vorsicht, dafs die Materie stets mit Wasser bedeckt ist, so bringt der Rückstand die Gährung in Zuckerwasser nicht mehr hervor. Diese Fähigkeit hat aber nun das Waschwasser erhalten, es verliert sie aber im Verlauf von wenigen Stunden, wenn es der Luft ausgesetzt wird.

Die Fähigkeit, welche der im Wasser lösliche Theil der Hefe besitzt, Gährung hervorzubringen, beruht nicht auf einer Wirkung durch den Contact; die Hefe verliert ihre Gährungskraft augenblicklich durch Berührung mit Alkohol, ohne dafs sie der letztere erhalten hatte. Ein heifser, klarer, wässriger Aufgufs von Ferment, mit Zuckerwasser in einem verschlossenen Gefäfse zusammengebracht, bringt keine Gährung hervor; *sie wird durch den aufgelösten Theil bewirkt, in Folge einer Zersetzung, die er selbst erleidet;* wenn nämlich der heifse Aufgufs an der Luft erkaltet und einige Stunden damit in Berührung gelassen wird, so bringt er in Zuckerwasser eine lebhafte Gährung hervor (Colin), ohne zuvor der Luft ausgesetzt gewesen zu seyn, tritt keine Gährung ein. (Colin). Bei dem Contact mit der Luft erfolgt eine Absorption des Sauerstoffs, der Aufgufs enthält nach einigen Stunden eine bemerkliche Menge Kohlensäure.

Bei der Gährung des Zuckers mit Ferment gehen zwei Zersetzungsprozesse neben einander vor. Wenn in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glocke 1 Kubikcentimeter mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührter Bierhefe und 10 Grm. einer Zuckerlösung gebracht werden, die 1 Grm. reinen Zucker enthält, so findet man in der Glocke, nach 24 Stunden, wenn das Ganze einer Temperatur von 20 — 25° ausgesetzt gewesen ist, ein Volumen Kohlensäure, welches bei 0° und 0,76m. B. 245 bis 250 C. C. entspricht, = 0,485

Digitized by Google

bis 0,495 Grm. dem Gewicht nach, da aber die 11 C. C. Flüssigkeit ihr gleiches Volumen Kohlensäure enthalten, so hat man im Ganzen 255 bis 259 C. C. dem Volumen oder 50,3 bis 51,27 p. c. dem Gewicht nach Kohlensäure.

Thenard erhielt ferner von 100 Th. Rohrzucker 57,2 Th. Weingeist von 39° B., entsprechend 52,62 Alkohol.

100 Th Zucker gaben mithin	51,27	Kohlensäure
	52,62	Alkohol
	103,89.	

In der Kohlensäure und dem Alkohol findet man aber, so genau als man nur erwarten kann, den Kohlenstoff des Zuckers wieder.

Die Analyse des Rohrzuckers hat auf eine unzweifelhafte Weise ergeben, dafs er die Elemente von 4 At. Kohlensäure, 2 At. Aether und 1 At. Wasser enthält.

Aus den Produkten seiner Gährung ergibt sich, dafs der Alkohol $\frac{2}{3}$, die Kohlensäure $\frac{1}{3}$ von dem Kohlenstoff des Zukker enthält, aber diese Produkte enthalten 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff mehr, als der Zucker; es ist klar, dafs die Elemente von einem Atom Wasser Antheil genommen haben an der erlittenen Veränderung.

Dem Verhältnifs nach, in welchem sich der Rohrzucker mit Aequivalenten von Basen verbindet, so wie aus der Analyse seines Oxydationsprodukts, der Zuckersäure, hat man alle Wahrscheinlichkeit zu glauben, dafs 1 Atom Zucker 12 Aeq. Kohlenstoff enthält. Keins von diesen Kohlenstoffatomen ist darin in der Form von Kohlensäure enthalten, denn man erhält allen Kohlenstoff durch seine Behandlung mit übermangansaurem Kali als Kleesäure wieder, und es ist unmöglich, Kleesäure aus Kohlensäure durch einen Oxydationsprozefs hervorgehen zu machen. Der Wasserstoff des Zuckers ist darin nicht in der Form von Aether enthalten, denn durch

Digitized by Google

Behandlung mit Säuren, namentlich mit concentrirter Salzsäure, erhält man daraus eine braune, moderartige Kohle und Wasser, und man weifs, dafs keine Aetherverbindung diese Art von Zersetzung erfährt.

Der Zucker enthält mithin weder fertig gebildete Kohlensäure noch Alkohol oder Aether, noch irgend eins der andern zahlreichen Produkte, die in Folge der Einwirkung fremder Agentien entstehen. Sein Verhalten characterisirt ihn als ein complexes organisches Atom, sein Zerfallen in Alkohol und Kohlensäure geschieht in Folge einer Umsetzung seiner Elemente.

Bei der Gährung des Zuckers nehmen demnach wie aus der Menge der erhaltenen Produkte hervorgeht, die Elemente des Ferments nicht den allergeringsten Antheil; es ist eine Spaltung eines complexen Atoms, ähnlich in ihrem Resultate den Metamorphosen, welche die organischen Atome durch die Wärme erleiden, jedoch mit dem Unterschied, dafs sie im Wasser vor sich geht und dafs die Elemente des Wassers sich mit einem der gebildeten Produkte verbinden. Während der Gährung des Zuckers hat das Ferment eine nicht minder merkliche Veränderung erlitten, seine Quantität hat abgenommen; wird der unauflösliche Theil desselben, der nach vollendeter Gährung zurückbleibt, benutzt, um in frischem Zuckerwasser Gährung aufs neue hervorzubringen, so nimmt seine Quantität bei dieser zweiten Action wieder ab. Der unauflösliche Rückstand, welcher nach dieser zweiten Gährung übrig bleibt, besitzt auf frisches Zuckerwasser keine Wirkung mehr.

Von 20 Th. frischer Bierhefe und 100 Th. Zucker erhielt Thenard nach vollendeter Gährung 13,7 unlöslichen Rückstand; zum zweitenmal angewendet, verminderte sich seine Quantität auf 10 Th.; diese 10 Th. waren weifs, besafsen die Eigenschaften der Holzfaser und verhielten sich völlig indifferent gegen frisches Zuckerwasser.

Digitized by Google

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dafs bei der Gährung des reinen Zuckers mit Ferment, beide neben einander eine Zersetzung erleiden, in deren Verfolg sie völlig verschwinden. Ihre Elemente ordnen sich zu neuen Verbindungen, von dem Zucker weifs man mit positiver Gewifsheit, dafs durch diese Umsetzung Kohlensäure und Alkohol gebildet werden, Verbindungen, die ihren Elementen nach darin vorhanden waren, bis auf 1 At. Wasser mehr, was sich im Alkohol wiederfindet; welches die Produkte sind, die sich bei der Umsetzung des Fermentes gebildet haben, ist nicht untersucht, nur in Beziehung auf seinen Stickstoffgehalt weifs man, dafs er sich als Ammoniak in der gegohrenen Flüssigkeit wieder findet.

Das Ferment ist also ein in Zersetzung, in Fäulnifs begriffener Körper, seine Fähigkeit erhält es durch Berührung mit dem Sauerstoff, durch Verwesung; das unauflösliche Ferment, welches durch Waschen mit luftfreiem Wasser, seine Eigenschaften eingebüfst hat, erhält sie wieder, wenn man es faulen läfst. (Colin).

Bringt man zu dem in Metamorphose begriffenen Ferment, Zucker, so beginnt in diesem der nämliche Umsetzungsprocefs, den es selbst erleidet. Ist die Menge des Ferments im Verhältnifs zu der Menge des Zuckers zu gering, so ist seine Fäulnifs früher beendigt als die des Zuckers, es bleibt Zucker unzersetzt, in so fern die Ursache der Zersetzung, die Berührung nämlich, mit einem in Zersetzung begriffenen Körper fehlt. Der Zustand des Ferments, seine Unauflöslichkeit im Wasser bedingt an und für sich eine langsamere Zersetzung. Ist die Menge des Ferments gröfser, so ist die Fäulnifs des Zuckers *vor* der des Ferments beendigt; eine Portion Ferment ist verschwunden, eine andere ist, in Zersetzung begriffen, zurückgeblieben; in frisches Zuckerwasser gebracht fährt sie fort, so lange Gährung zu erregen, bis sie selbst alle Perioden ihrer eignen Metamorphose erlitten hat.

Digitized by Google

Eine gewisse Menge Ferment ist erforderlich, um eine Portion Zucker in Gährung zu bringen, aber seine Wirkung ist keine Massenwirkung, sondern sein Einfluſs beschränkt sich lediglich auf sein Vorhandenseyn bis zu dem Zeitpunkte hin, wo der letzte Atom Zucker sich zersetzt hat. Das Ferment als Erreger der Gährung existirt mithin nicht, der unlösliche Theil besitzt diese Eigenschaft nicht, dem aufgelösten Theil, der durch seine Zersetzung entsteht, geht sie ebenfalls ab. Beide Materien erregen aber Gährung von dem Augenblicke an, wo sie durch den Einfluſs der Luft und des Wassers eine Veränderung erleiden, deren letztes Resultat ihre eigne Zerstörung ist, es ist mithin kein eigenthümlicher Körper, kein Stoff oder Materie, welche Zersetzung bewirkt, *sondern diese sind nur Träger einer Thätigkeit, die sich über die Sphäre des in Zersetzung begriffenen Körpers hinaus erstreckt.*

Ich habe früher mehrere Thatsachen angeführt, welche die Existenz einer neuen Ursache, welche Verbindungen und Zersetzungen bewirkt, auſser allen Zweifel stellen, und darauf hingewiesen, daſs es die nämliche Ursache ist, wodurch die Erscheinungen der Fäulniſs, Gährung, Verwesung und Vermoderung bedingt werden. Den Beweis, daſs meinem Schlusse keine Täuschung unterliegt, glaube ich in dem Vorhergehenden niedergelegt zu haben.

Ein in einer Metamorphose begriffener organischer Körper veranlaſst in andern organischen Atomen eine Störung des Gleichgewichts der Anziehungen seiner Elemente, sie ordnen sich je nach ihren besonderen Anziehungen, das Resultat dieser Umsetzungen ist eine Theilung des Kohlenstoffs in den Sauerstoff und Wasserstoff der Substanz, Kohlensäure auf der einen und Kohlenwasserstoffverbindungen oder Oxyde von Kohlenwasstoffverbindungen auf der andern Seite sind die Produkte dieser Umsetzung bei stickstofffreien, Ammoniak, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, freies Wasserstoffgas, Oxyde von

Digitized by Google

Kohlenstoff, Stickstoff- und Wasserstoffverbindungen, *(Käsoxyd, Kässäure)* sind neben Kohlensäure die Produkte der Umsezzung stickstoffhaltiger Materien.

Alle Bemühungen, die Wirkung faulender Materien, in andern Fäulnifs zu erregen, nach den gewöhnlichen chemischen Zersetzungen zu erklären, werden stets ohne Erfolg bleiben, auf alle Fragen nach den Ursachen dieser Metamorphosen wird man nie eine andere Antwort erhalten, als dafs diese Ursache ein jeder Körper ist, dessen Elemente in einer Umsetzung begriffen sind.

Ueber eine Menge bekannter Erscheinungen kann man sich jetzt genügende Rechenschaft geben.

Aus frischem Pferdeharn erhält man bei Zusatz von Salzsäure eine verhältnifsmäfsig reichliche Menge Hippursäure, läfst man den Harn in Fäulnifs übergehen, so findet man keine Spur mehr davon, an ihrer Stelle enthält er aber Benzoesäure. Menschenharn gibt nach dem Abdampfen, mit Salpetersäure versetzt eine Masse salpetersauren Harnstoff, gefaulter Harn enthält keinen Harnstoff mehr.

Amygdalin mit Hefe und Zucker in Berührung entwickelt nach einigen Monaten eine reichliche Menge Blausäure. (Robiquet.)

Eine Auflösung von Asparagin, so wie man sie durch Ausziehung der Althäawurzel mit kaltem Kalkwasser erhält, gibt beim Abdampfen einen dicken Schleim, aus dem sich reichlich Krystalle von Asparagin absetzen, läfst man die Flüssigkeit mit Hefe gähren, so ist alles Asparagin verschwunden, sie enthält nach vollendeter Gährung asparaginsaures Ammoniak.

Herr Dumas theilte mir im Herbste 1837 die merkwürdige Erfahrung mit, dafs es ihm gelungen sey, Harnstoff in kohlensaures Ammoniak bei Berührung mit einem Ferment in einer höheren Temperatur zu zerlegen; diese Entdeckung gelangte nicht zur Kenntnifs der Chemiker, weil unmittelbar

Digitized by Google

darauf ein englischer Arzt, Harnstoff in dem Harne eines an Diabetes mellitus leidenden Kranken nachgewiesen und dem Gewicht nach bestimmt hatte, nachdem der darin enthaltene Zucker durch Gährung zerstört worden war.

Bei der Darstellung von Harnzucker aus dem Harne eines Kranken, welcher in dem hiesigen akademischen Hospital in Behandlung kam, erhielt man aus der Mutterlauge des Harns, aus welcher der gröfste Theil des Harnzuckers herauskrystallisirt war, bei Zusatz von Salpetersäure eine reichliche Menge Harnstoff, sie wurde mit Hefe versetzt und (1 Theil Syrup auf 5 Th. Wasser) bei 40—45° der Gährung überlassen.

Nach 5 Tagen war die Gährung vollendet, man erhielt bei der Destillation ammoniakhaltigen Weingeist, aber aus der Mutterlauge bekam man durch Salpetersäure keinen salpetersauren Harnstoff mehr.

Versuche mit gährender Zuckerlösung, der man *hippursaures* Natron, *Harnstoff*, *Asparagin* und andere Stoffe zusetzt, werden sehr bald zeigen, dafs diese Materien verschwinden, wenn man die Gährung in bestimmten Temperaturen sich vollenden läfst, wenigstens habe ich aus einer bei 35° gährenden Zuckerlösung, welcher Harnstoff zugesetzt worden war (1 Th. Harnstoff auf 32 Th. Zucker) aus der gegohrenen Flüssigkeit den Harnstoff nicht wieder erhalten.

Ich habe in dem Vorhergehenden diejenigen Fälle vorzugsweise im Auge behalten, wo die Metamorphose zweier Körper neben einander vor sich geht, ohne dafs die Elemente des einen, Antheil nehmen an der Entstehung von Produkten, die durch die Zersetzung des andern gebildet werden. Wir haben aber Erfahrungen genug vor uns liegen, welche beweisen, dafs unter abgeänderten Bedingungen, alle oder ein Theil der Elemente, die sich in Action befinden, auf einander eine bestimmte Wirkung äufsern, dafs die Produkte, welche in diesen Fällen entstehen, abhängig sind von dieser gegenseitigen Reaction.

Digitized by Google

Ich will zuerst an die merkwürdige Desoxydation erinnern, welche der Indigo erfährt, wenn er mit Pflanzenstoffen, *Waid*, *Kleie*, *Krapp* und einem Alkali bei einer bestimmten Temperatur in Berührung gebracht wird. Der im Handel vorkommende Waid besteht aus den gefaulten und getrockneten Blättern der Waidpflanze (Isatis tinctoria); bei ihrer Berührung mit dem Indigo und einer hinreichenden Menge Wasser tritt eine bestimmte Reaction ein, deren Resultat eine Desoxydation des Indigos, seine Löslichkeit in dem Alkali ist. Ist der Waid im Ueberschufs vorhanden, so ändern sich die entstehenden Produkte, es entwickeln sich übelriechende Gase, die Menge des Indigo's nimmt von diesem Zeitpunkte an ab. Dieser Prozefs besitzt durch das Vorhandenseyn des Alkalis, in so fern hierdurch eine chemische Prädisposition gleichzeitig in Thätigkeit genommen wird, nicht die reine Form der Gährung oder Fäulnifs, allein man sieht leicht ein, dafs das Alkali eine secundäre Rolle spielt, in so fern eine Veränderung des blauen Indigos und zwar seine Verwandlung in desoxydirten Indigo nicht gedacht werden kann, wenn dieses Produkt, als völlig unlöslich in Wasser, durch einen Körper, mit dem es sich verbindet, nicht löslich gemacht wird.

Ich will deshalb aus dieser Erscheinung keinen andern Schlufs ziehen, als dafs Waid die Fähigkeit besitzen mufs, den Sauerstoff aufzunehmen, den der Indigo abgibt; dafs eine Desoxydation einer organischen Materie demnach hier erfolgt, durch eine damit in Berührung gebrachte andere organische Substanz, die selbst in dem Zustande der Zersetzung sich befindet.

Ich will an andere Thatsachen erinnern, welche, obwohl in ihrer Entwickelung bei weitem nicht hinreichend genug verfolgt, in ihren Resultaten dennoch unbestreitbar sind.

Der Saft von Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln enthält eine reichliche Quantität Zucker neben stickstoffhaltigen Materien, deren Zusammensetzung unbekannt ist; wenn diese

Digitized by Google

Pflanzensäfte bei gewöhnlicher Temperatur oder in einer Temperatur von 35 — 40° sich selbst überlassen werden, so stellt sich eine lebhafte Gasentwickelung ein, der Rohrzucker geht in Traubenzucker über, es entwickelt sich kohlensaures Gas in Menge, neben Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas, welche beide Gase ich übrigens nicht bemerkt habe; die Flüssigkeit enthält nach vollendeter Zersetzung eine reichliche Menge Milchsäure und Mannit, und man findet darin nicht entfernt das Aequivalent Alkohol, was der vorhandene Zucker hätte liefern müssen.

Milchsäure und Mannit enthalten beide keinen Stickstoff, sie sind unzweifelhaft entstanden durch Zersetzung des Zukkers, aber in Folge einer Metamorphose, welche in ihren Resultaten durchaus verschieden ist von der gewöhnlichen Gährung. Mannit und Milchsäure enthalten die Elemente des wasserfreien Traubenzuckers *minus* 1 At. Sauerstoff.

Mannit	$C_6\ H_{14}\ O_6$
Milchsäure	$C_6\ H_{10}\ O_5$
	$C_{12}\ H_{24}\ O_{11}$.

Die Entwickelung von Wasserstoff beweist, im Fall sie weitere Beobachtungen bestätigen, dafs eine Zersetzung von Wasser vor sich gegangen ist, allein dieses Wasser enthielt Zucker, einen Körper, welcher Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnifs wie im Wasser enthält, ein organisches Oxyd, von dem man Grund hat zu glauben, dafs es seinen Sauerstoff mindestens nicht schwieriger abgiebt, als das Wasser.

Soviel ist gewifs, weder Milchsäure noch Mannit waren vor dieser Zersetzung in dem Pflanzensaft zugegen, und den Zucker abgerechnet, beträgt ihre vereinigte Menge bei weitem mehr als die Menge der fremden Materien, welche neben dem Zucker Bestandtheile dieser Pflanzensäfte ausmachen.

Eine ähnliche Mitwirkung von fremden Materien mufs bei der Gährung anderer Pflanzensäfte vorausgesetzt werden.

In den stickstoffhaltigen Bestandtheilen enthalten der

Digitized by Google

Honig, Traubensaft, und andere Pflanzensäfte alle Bedingungen zur Fäulnifs, aber die Berührung mit Sauerstoffgas, mit Luft, d. h. eine anfangende Verwesung ist hierbei eine Bedingung, ohne welche die Zersetzung nicht beginnt.

Die Beobachtung lehrt nun, dafs mit der Absorption einer kleinen Menge Sauerstoffgas, der Pflanzensaft sich trübt und die Zersetzung ihren Anfang nimmt, die Flüssigkeit sättigt sich mit Kohlensäure und von dem Augenblick an, wo dieses Gas nicht mehr aufgenommen wird, stellt sich eine Gasentwickelung ein.

Diese Periode der Metamorphose mufs wesentlich getrennt von der nun folgenden betrachtet werden, denn von diesem Zeitpunkte an kann der Zutritt des Sauerstoffs abgeschlossen werden, ohne dafs damit die Gährung aufhört.

Mit der eingetretenen Ruhe ist in der Flüssigkeit der Zucker verschwunden, alle oder der gröfste Theil der aufgelöst vorhandenen stickstoffhaltigen Materien findet sich als Hefe oder Ferment in unauflöslichem Zustande wieder.

Diese Materie ist entstanden in Folge einer Veränderung, welche die aufgelösten stickstoffhaltigen Materien, die man als Pflanzenleim oder Eiweifs kennt, für sich nicht erleiden.

Wenn man sie, wie es gewöhnlich geschieht, als in Folge einer Oxydation oder Verwesung entstanden betrachtet, so mufs der Sauerstoff, der zu ihrer Bildung nöthig war, von den Elementen des Zuckers oder des Wassers genommen worden seyn. Sie bildet sich, wie bemerkt, wenn die Gährung begonnen hat, auch bei völligem Abschlufs der Luft.

Hieraus müssen jedenfalls an Wasserstoff reichere oder an Sauerstoff ärmere Produkte entstehen, die sich in der Flüssigkeit oder den Niederschlägen vorfinden.

Oenanthsäure, Kartoffel- und *Getreidefuselöl* sind offenbar Produkte der Gährung, erzeugt und gebildet durch die Mitwirkung fremder Materien, denn sie sind vor der Gährung

Digitized by Google

in den Pflanzensäften nicht nachweisbar und von dem Fuselöl der Kartoffeln weifs man mit positiver Gewifsheit (Dubrunfaut), dafs die höhere oder niedere Temperatur, die langsamere oder schnellere Beendigung der Gährung einen entscheidenden Einflufs auf seine Menge hat. Ich halte es für ausserordentlich wahrscheinlich, dafs durch Zusatz von mannigfaltigen Pflanzenstoffen, diese Produkte sich ins Unendliche werden abändern und vervielfältigen lassen.

Aus der Fäulnifs, welche der Pflanzenleim (Kleber) für sich bei Abschlufs der Luft erleidet, weifs man mit Bestimmtheit, dafs hierbei Kohlensäure und reines Wasserstoffgas frei werden, dafs also in dem Acte seiner Umsetzung Wasser zerlegt wird, dessen Sauerstoff eine Verbindung eingeht. (Saussure. Proust).

Die Gährung des Zuckers in Berührung mit Ferment ist mithin wesentlich verschieden, von der Gährung eines Pflanzensaftes oder der Bierwürze, bei der ersteren verschwindet das Ferment mit dem Zucker, bei den andern wird es neben oder in der Metamorphose *gebildet*, welche der Zucker erleidet.

Die Form und Beschaffenheit dieser unlöslichen Niederschläge hat von Seiten mancher Physiologen zu einer sehr sonderbaren Ansicht über die Gährung verführt.

Mit Wasser zertheilte Bier und Weinhefe unter einem guten Vergröfserungsglas betrachtet, stellt durchscheinende plattgedrückte Kügelchen dar, die zuweilen in Reihen aneinanderhängend die Form von Vegetationen annehmen, in den Augen anderer sind sie manchen Infusorien ähnlich.

Es wäre gewifs eine höchst merkwürdige Erscheinung, wenn Pflanzenleim und Eiweifs, die sich in verändertem Zustande bei der Gährung des Biers und Pflanzensäften abscheiden, bei dieser Abscheidung eine geometrische Gestalt annähmen, da diese Körper niemals in krystallisirtem Zustande be-

Digitized by Google

obachtet worden sind; diefs ist nun nicht der Fall, sie scheiden sich ab, wie alle Substanzen, die keine krystallinische Beschaffenheit besitzen, in der Form von Kügelchen, die entweder frei herumschwimmen oder mit einander zusammenhängen.

Diese Naturforscher wurden durch diese Form verleitet, das Ferment für belebte organische Wesen, für Pflanzen oder Thiere zu erklären, welche zu ihrer Entwickelung die Bestandtheile des Zuckers sich aneignen und in der Form von Kohlensäure und Alkohol als Excremente wieder von sich geben, sie erklären hieraus die Zersetzung des Zuckers und die Vermehrung der Masse des zugesetzten Ferments bei der Biergährung.

Diese Ansicht widerlegt sich von selbst, in reinem Zukkerwasser verschwinden bei seiner Gährung der sogenannte Saamen mit den Pflanzen, die Gährung findet statt, die Zersetzung des Zuckers erfolgt mit der des Ferments, ohne dafs man eine Entwickelung oder Reproduktion der Saamen, Pflanzen oder Thiere bemerkt, welche als die Ursache des chemischen Prozesses von diesen Naturforschern angesehen wird.

Bei der Fäulnifs thierischer Materien befinden sich ihre Elemente in einem unaufhörlichen Wechsel, in einem Zustande des gestörten Gleichgewichtes der sich durch die schwächsten darauf einwirkenden Kräfte, durch fremde Materien, fremde Verwandtschaften und Wärme ändert und modifizirt. Ein solcher Zustand scheint nun den fruchtbarsten Boden zur Entwickelung der unvollkommnen und niedrigsten Thierklassen, der mikroscopischen Thiere, darzubieten, deren Eier sich, wie man weifs, auf die unbegreiflichste Weise überall hin verbreiten, sie entwickeln sich in diesen faulenden Materien und pflanzen sich in Myriaden fort, indem sie die neuen durch die Fäulnifs entstandenen Produkte zu ihrer Nahrung verwenden.

Manche Naturforscher betrachten den chemischen Prozefs der Fäulnifs als eine blofse Folge der Erzeugung dieser

Digitized by Google

Thiere; diefs ist natürlich grade so, als wenn man die Ursache der Fäulnifs des Holzes und seiner Vermoderung von den Pflanzen herleiten wollte, zu deren Nahrung die verwesende Dammerde dient.

Allein diese Thiere entstehen in faulenden Materien nicht, wenn man die Bedingung ihres Vorhandenseyns, den Contact mit der atmosphärischen Luft, abschliefst, so wenig wie im faulenden Käse Maden entstehen, wenn man die Fliegen abhält.

Diese Ansicht zerfällt in sich selbst, wenn man erwägt, dafs mit dem Verschwinden des faulenden Körpers die Thiere sterben, dafs nach ihrem Tode eine Ursache vorhanden seyn mufs, welche die Vernichtung ihres Organismus herbeiführt, welche die Bestandtheile ihrer Muskeln und Organe bestimmt, sich zu festen und gasförmigen neuen Produkten umzusetzen. Diese Ursache ist dann doch zuletzt ein chemischer Prozefs.

Die organische Chemie bietet in dem Verhalten ihrer Verbindungen zwei einander entgegengesetzte durchgreifende Erscheinungen dar.

1) *Es entstehen Körper von neuen veränderten Eigenschaften, indem sich die Elemente mehrerer Atome einer einfacheren Verbindung umsetzen und vereinigen zu einem Atom einer höheren Ordnung.*

2) *Es zerfallen zusammengesetzte Atome einer höheren Ordnung in zwei oder mehrere minder complexe Atome einer niedern Ordnung, in Folge einer Aufhebung des Gleichgewichtes in der Anziehung ihrer Elemente.*

Diese Störung wird bewirkt:

a) durch Wärme

b) durch Berührung mit einem differenten Körper

c) durch den Einfluss eines in einer Metamorphose begriffenen Körpers.

Digitized by Google

Ueber das Kartoffelfuselöl und seine Verbindungen;

von *Aug. Cahours.*

Hr. Dumas machte vor einigen Jahren bei Gelegenheit einer schönen Arbeit über die ätherischen Oele, die Zusammensetzung des Kartoffelfuselöls bekannt*). Diese, sowohl durch die Einfachheit ihrer Zusammensetzung und die Gesammtheit ihrer Eigenschaften wie auch durch die Beständigkeit ihres Siedpunktes merkwürdige Substanz, reiht sich in die Klasse der am besten bekannten Stoffe an. Da ich eine gewisse Quantität dieses Oels zu meiner Verfügung hatte, so unterwarf ich es einer näheren Untersuchung, von welcher ich schon in den Comptes rendus der Academie der Wissenschaften, im März 1837, eine erste Notiz eingerückt hatte. Ich machte in dieser Notiz mehrere Versuche bekannt, welche mich dahin führten, diese Substanz als ein Analogon des Alkohols zu betrachten; eigentlich war ich aber damals im Besitze zu weniger Thatsachen, um ihr einen festen und bestimmten Rang anzuweisen. Seitdem habe ich Resultate erhalten, welche meine Vermuthungen realisirt haben und die mich bestimmen, sie gegenwärtig als einen eigenthümlichen, mit dem gewöhnlichen isomorphen Alkohol zu betrachten, welcher der interessanten Reihe angehört, die den Alkohol, den Holzgeist und das Aethal in sich begreift. Das ziemlich hohe Atomgewicht dieser Substanz, und einige Eigenthümlichkeiten des Kohlenwasserstoffs, der ihr als Radical dient, erlaubten mir nicht die zahlreichen Verbindungen zu erhalten, welche den Aetherarten correspondiren, deren Basis das Methylen und der Doppeltkohlenwasserstoff bildet. Nichts-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIII. S. 80.

Digitized by Google

destoweniger scheint aus den von mir beobachteten Thatsachen hervorzugehen, dafs man genöthigt seyn wird, in dem Kartoffelfuselöl und den daraus hervorgehenden Verbindungen die Existenz eines eigenthümlichen Radicals, $C_5 H_{10}$, anzunehmen, welches man leicht isolirt erhalten kann. Die Existenz dieses Radikals einmal angenommen, lassen sich die Verbindungen, welche daraus entstehen, auf eine klare und leichte Weise in Formeln darstellen, nämlich:

$C_{20} H_{40}$	Amilen.
$C_{10} H_{20}$, $H_4 O_2$ . .	Bihydrat, oder Kartoffelfuselöl.
$C_{10} H_{20}$, $H_2 O$ . . .	Monohydrat; unbekannt.
$C_{10} H_{20}$, $Br_2 H_2$ . .	Bromwasserstoff-Amilen.
$C_{10} H_{20}$, $J_2 H_2$ . .	Jodwasserstoff-Amilen.
$2 SO_3$, $C_{10} H_{20}$, $H_2 O$	Doppelt schwefelsaures Amilen, der Aetherschwefelsäure entsprechend.
SO_3, $BaO + SO_3 C_{20} H_{20}$, $H_2 O + H_4 O_2$	Schwefelamilensaurer Baryt.

Bihydrat des Amilens oder Kartoffelfuselöl.

Es ist eine ölartige, farblose, sehr flüssige, flüchtige Flüssigkeit, von starkem Geruch und scharfem brennendem Geschmack. Im Dampfzustande eingeathmet verursacht dieses Oel ein Drücken auf der Brust und starken Husten*). Es entzündet sich nur schwierig; erst beim Erhitzen verbrennt es mit sehr rein blauer Flamme. Sein Siedpunkt im reinen Zustande ist bei 132° unter 0,76 m Druck; sein spec. Gew. ist 0,8184 bei 15°. In einem lufthaltigen Gefäfse, welches während 2 Jahren häufig geöffnet wurde, erlitt es nur eine kaum merkliche Veränderung; es besafs alsdann nur eine schwach saure Reaction; mit ätzender Magnesia geschüttelt, löste sich ein kleiner Theil dieser Base darin auf. Beim Verdampfen des Magnesiasalzes in gelinder Wärme erhielt ich eine krystal-

*) Schwindel und anhaltendes Eingenommenseyn des Kopfes. D. R.

Digitized by Google

linische, in Wasser lösliche Masse, welche bei Zersetzung mit einer Säure, eine ölartige Substanz entwickelte, die mit den flüchtigen Fettsäuren viele Analogie besafs.*)

Von trockenem salzsaurem Gas absorbirt dieses Oel rasch beträchtliche Mengen unter Erhitzung und Bräunung. Concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme unter violettrother Färbung auf; es entsteht eine der Aetherschwefelsäure analoge Verbindung. Mit Phosphor und Brom oder Jod destillirt, bilden sich ätherartige Verbindungen. Läfst man einige Stunden lang trockenes Chlorgas durchströmen, so wird es absorbirt; das Oel erhitzt sich, gibt viel Salzsäure aus und es entsteht ein dem Chloral ähnliches Product. Wird es endlich wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt, so entwickelt sich ein flüchtiger Kohlenwasserstoff.

Der Weg, sich dieses Oel im reinen Zustande zu verschaffen, ist folgender:

Der Rückstand der Rectification des Alkohols in den Kartoffelbranntwein-Destillerien enthält diese Substanz gemengt mit einer grofsen Menge Alkohol; auch findet man den Siedpunkt des rohen Oels gewöhnlich zwischen 90 und 95°. Um es zu reinigen, schüttelt man es wiederholt mit Wasser, destillirt es dann bis sein Siedpunkt auf 132° gestiegen ist und wechselt bei diesem Zeitpunkt die Vorlage, wo man eine Flüssigkeit erhält, deren Siedpunkt während der ganzen Dauer der Destillation nicht mehr variirt. Eine neue Rectification gibt ein ganz reines Product. — Bei der Analyse gab dieses Oel folgende Resultate:

I. 0,280 gaben 0,343 Wasser und 0,696 Kohlensäure.
II. 0,320 „ 0,372 „ „ 0,787 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

*) Die geringe Quantität der von mir erhaltenen Materie erlaubte nicht, eine Analyse davon zu machen.

Digitized by Google

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	68,90	— 68,12	— 68,13
Wasserstoff	13,58	— 13,46	— 13,43
Sauerstoff	17,52	— 17,42	— 17,94
	100,00	— 100,00	— 100,00.

Diese Analysen bestätigen die von Hrn. Dumas früher erhaltenen Resultate vollkommen und führen zu der Formel $C_{10}\ H_{24}\ O_2$, welche dieser Gelehrte angenommen hatte. Nach der Bestimmung der Dampfdichte entspricht obige Formel 4 Volumen; eine Formel, welche man, in $C_{10}\ H_{20}, H_4\ O_2$ zerlegen kann und nach welcher man sich das Oel als aus einem mit dem ölbildenden Gase isomeren Kohlenwasserstoff und Wasserdampf bestehend, betrachten kann.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Kartoffelfuselöl.

Bringt man gleiche Gewichtstheile Kartoffelfuselöl und Schwefelsäure von 66° in Berührung, so färbt sich das Gemenge stark und erhitzt sich, ohne Bildung von schwefliger Säure; die Reaction geht vollkommen vor sich, ohne dafs man genöthigt ist, zu erhitzen. Es bildet sich hierbei eine eigenthümliche Säure, die man von der überschüssigen Schwefelsäure leicht durch Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt trennen kann. Man erhält auf diese Weise schwefelsauren Baryt und ein lösliches Barytsalz. In diesem Zustande ist das Salz nicht rein; es enthält eine braune Materie beigemengt, von der man es leicht befreien kann durch Concentriren der Auflösung in gelinder Wärme, bis sie beim Erkalten krystallisirt. Die auf Papier getrockneten Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst und mit Thierkohle geschüttelt. Das farblose Filtrat setzt beim freiwilligen Verdampfen ein blättriges perlmutterglänzendes Salz ab. Durch 2 oder 3maliges Umkrystallisiren hat man es rein.

Digitized by Google

Gießt man in die Auflösung dieses Barytsalzes nach und nach Schwefelsäure, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und eine Flüssigkeit, welche beim Concentriren etwas syrupartig wird; es ist dieß eine wässrige Auflösung der Schwefelamilensäure; ein einzigesmal erhielt ich diese Säure bei freiwilligem Verdampfen in Gestalt kleiner und sehr feiner Nadeln krystallisirt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmeckt sauer und bitter, röthet stark Lacmus, und zersetzt sich, wenn sie sehr concentrirt ist beim Kochen, indem sich das Oel regenerirt und die Schwefelsäure frei wird; dieselbe Zersetzung geht im leeren Raume in sehr kurzer Zeit vor sich. Diese Säure fällt keine Salzauflösung. Ich habe einige der Salze, die sie mit Basen bildet, untersucht und mich vorzugsweise damit beschäftigt, sie mit den entsprechenden ätherschwefelsauren Salzen zu vergleichen.

Schwefelsamilensaures Kali. Dieses Salz ist fest, farblos, sehr bitter, leicht löslich in kaltem und heißem Wasser und in Alkohol; die wässrige, bei gew. Temperatur gesättigte Auflösung, setzt es beim freiwilligen Verdampfen in Gestalt feiner um ein gemeinschaftliches Centrum gruppirter Nadeln ab; bisweilen hat es eine weniger deutliche, schuppige Form. Im leeren Raume getrocknet, gab es mir bei der Analyse die folgenden Resultate:

1,15 gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd, 0,538 Wasser und 1,219 Kohlensäure.

1,000 gaben beim Verbrennen im Platintiegel als Rückstand 0,422 schwefelsaures Kali. Dieß entspricht:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	29,39	—	29,56
Wasserstoff	5,13	—	5,32
Sauerstoff	3,89	—	3,86
Schwefelsäure	19,38	—	19,31
Schwefelsaures Kali . .	42,21	—	41,95
	100,00	—	100,00.

Digitized by Google

Diese Zahlen führen, für die Zusammensetzung des Salzes zu der rationellen Formel $SO_3\,KO + SO_3, C_{10}\,H_{20}, H_2O$, welche dem ätherschwefelsauren Kali $= SO_3\,KO + SO_3\,C_4\,H_8, H_2O$ vollkommen entspricht.

Schwefelamilensaurer Baryt. Dieses Salz bildet perlmutterartige, sehr glänzende Blättchen; es ist geruchlos, von sehr bitterem Geschmack; leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, kaum löslich in Aether. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich etwas über 200° und liefert eine ölartige Materie unter Rücklassung von schwefelsaurem Baryt und viel Kohle. Beim längeren Kochen mit Wasser zersetzt sich das Salz in regenerirtes Oel, freie Schwefelsäure und niederfallenden schwefelsauren Baryt. Die Bereitung dieses Salzes habe ich bei der Schwefelamilensäure beschrieben.

1,224, bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,544 Wasser und 1,079 Kohlensäure.

0,805 hinterliefsen 0,382 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	24,36	—	25,00
Wasserstoff	4,93	—	4,88
Sauerstoff	6,86	—	6,41
Schwefelsäure	16,40	—	16,31
Schwefelsauren Baryt .	47,45	—	47,40
	100,00	—	100,00.

Diese Zahlen führen zu der rationellen Formel $SO_3, BaO + SO_3, C_{10}\,H_{20}, H_4\,O_2$, welche auch dem bei 100° getrockneten ätherschwefelsauren Baryt entspricht.

Das blos zwischen feinem Papier getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Resultate:

1,163 hinterliefsen 0,520 schwefelsauren Baryt.

0,775 „ 0,351 „ „

Digitized by Google

Diefs gibt die rationelle Formel

$$SO_3, BaO + SO_3, C_{10} H_{20}, H_6 O_3.$$

Schwefelamilensaurer Kalk bildet im reinen Zustande vollkommen weifse, warzenförmige Krystalle, die sich fett anfühlen, leicht in Wasser lösen und bitter, etwas reizend schmecken. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, zersetzt er sich, indem er dieselbe ölartige Materie liefert wie der schwefelamilensaure Baryt. Eine bei gew. Temperatur gesättigte, ganz klare Auflösung dieses Salzes trübt sich beim Erhitzen bis zum Siedpunkte, wie die Auflösungen mehrerer anderer Kalksalze.

Die Analyse des, blos zwischen Papier getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

0,950 gaben 0,513 Wasser und 1,067 Kohlensäure.

1,045 hinterliefsen beim Glühen 0,362 schwefelsauren Kalk. — Diefs gibt in 100 Th.:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	31,00	—	30,93
Wasserstoff	6,00	—	6,06
Sauerstoff	8,12	—	8,10
Schwefelsäure	20,25	—	20,26
Schwefelsauren Kalk	34,63	—	34,65
	100,00	—	100,00.

Diese Resultate entsprechen der Formel $SO_3, CaO + SO_3, C_{10} H_{20}, H_4 O_2$, was vollkommen mit dem ätherschwefelsauren Kalk übereinstimmt.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Schwefelamilensäure.

Schwefelamilensaures Bleioxyd. Kleine, schön weifse Blättchen; leicht löslich in Wasser, von zuckrigem und etwas bitterem Geschmack. Die wässerige Auflösung zersetzt sich nach einiger Zeit theilweise und läfst schwefelsaures Bleioxyd

Digitized by Google

fallen. Dasselbe tritt unmittelbar ein, wenn die Flüssigkeit einige Augenblicke im Sieden erhalten wird.

1,250 des zwischen Papier getrockneten Salzes hinterliefsen 0,654 schwefelsaures Bleioxyd, was der Formel $SO_3\ PbO + SO_3, C_{10}\ H_{20}, H_4\ O_2$ entspricht.

Man erhält dieses Salz durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in Schwefelamilensäure.

Das schwefelamilensaure Kupferoxyd krystallisirt in sehr feinen, grünlichblauen, seidenglänzenden Blättchen. Es bildet sich leicht beim Zersetzen von schwefelamilensaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Es ist leicht löslich in Wasser.

Schwefelamilensaures Kobaltoxyd bildet in Wasser leicht lösliche, rosenrothe Blättchen; es wird auf dieselbe Weise wie das Kupfersalz erhalten.

Das schwefelamilensaure Silberoxyd bereitet man durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Schwefelamilensäure bei gelinder Wärme. Es sind farblose, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Amilen.

Um die von mir hinsichtlich des Kartoffelfuselöls ausgesprochene Hypothese zu bestätigen und um durch den Versuch zu beweisen, dafs diese Substanz zur Gruppe der Alkoholarten gehöre, mufste man nothwendigerweise daraus den Kohlenwasserstoff isoliren, welchen ich als das Radikal davon betrachtet hatte. Durch Anwendung des von Hrn. Dumas beschriebenen Verfahrens, nämlich Destillation der Materie über wasserfreie Phosphorsäure, erreicht man vollkommen seinen Zweck. Durch mehrmals wiederholte Destillation des Produktes über diese Säure, und zuletzt für sich, erhält man es ganz rein.

Das so dargestellte Amilen ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von eigenthümlichem und aromatischem Geruch, öl-

Digitized by Google

artig, leichter als Wasser; es siedet bei 160° und besitzt Eigenschaften, die von denen des Oeles, woraus es entstand, ganz abweichen.

Die Analyse dieses Produktes liefs es als einen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung wie das Methylen und das ölbildende Gas erkennen, von welchen es sich nur durch die Verdichtungsweise seiner Elemente unterscheidet.

In 3 Analysen erhielt ich die folgenden Zahlen:

0,450 gaben 0,561 Wasser und 1,393 Kohlensäure.
0,400 „ 0,499 „ „ 0,242 „
0,250 „ 0,309 „ „ 0,777 „

Diefs macht in 100 Th.:

	I.	II.	III.	berechnet
Kohlenstoff . .	85,78	85,87	86,00	85,95
Wasserstoff . .	14,22	14,13	14,00	14,05
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zur Ausmittelung der rationellen Formel dieses Kohlenwasserstoffs bestimmte ich die Dichtigkeit seines Dampfes, was mir eine sonderbare Anomalie, die weder beim Methylen noch beim ölbildenden Gase zu finden ist, darbot. Man kann sie sich aber leicht erklären, wenn man erwägt, dafs die Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen flüchtiger sind, als die Alkohole, woraus sie entstanden, während mit dem Kohlenwasserstoff aus dem Kartoffelfuselöl gerade das Gegentheil stattfindet; gewöhnlich gibt auch 1 Aeq. dieser Kohlenwasserstoffe 4 Vol. Dampf, während in unserem Falle 1 Aeq. nur 2 Vol. liefert. Der von Kane aus dem Brenzessiggeist dargestellte Kohlenwasserstoff bietet dieselbe Anomalie dar; ich werde später zeigen, dafs diese Erscheinung zu denselben gehört, wie die, welche wir bei dem Kohlenwasserstoff des Kartoffelfuselöls bemerken.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes führte zu folgenden Resultaten:

Digitized by Google

Temperatur der Luft	18°
„ des Dampfs	200°
Uebergewicht des Ballons	0,508 Gr.
Volum des „	196 C. C.
Barometer	0,756
Zurückgebliebene Luft	0.

Diefs gibt als spec. Gewicht des Dampfes die Zahl 5,061; berechnet erhält man 4,904; nämlich:

20 Vol. Kohlenstoff	16,864
40 — Wasserstoff	2,752
	19,616

berechnet spec. Gew. $= \frac{19{,}616}{4} = 4{,}904.$

Jodwasserstoffsaures Amilen.

Diese Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von reizendem Geschmack und lauchartigem Geruch. Im zerstreuten Lichte aufbewahrt verändert es sich nicht; bei directer Einwirkung der Sonnenstrahlen färbt es sich jedoch nach einiger Zeit, durch etwas ausgeschiedenes freies Jod, gelbroth; einige Tropfen Kali reichen hin, diese Färbung zu zernichten.

Es siedet bei 120° unter 0,76m Druck; bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet es sich nicht; erhitzt man es aber zu dem Punkt, wo es dampfförmig wird, so entzündet sich dieser und verbrennt mit purpurrother Flamme. Concentrirte Kalilauge zersetzt es nur langsam, selbst beim Siedpunkte; von einer weingeistigen Kalilösung wird es aber rasch zersetzt und man erhält beim Erkalten eine Masse von krystallisirendem Jodkalium.

0,420 gaben 0,197 Wasser und 0,472 Kohlensäure.
0,480 „ 0,227 „ „ 0,539 „
Diefs gibt in 100 Th.:

Digitized by Google

	I.	II.	berechnet
Kohlenstoff	30,96	31,03	30,83
Wasserstoff	5,25	5,34	5,53
Jod	63,79	63,63	63,64
	100,00	100,00	100,00

und führt zu der Formel $C_{10} H_{22} J_2 = C_{10} H_{20}, J_2 H_2$.

Die Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes gab, als Resultat:

Temperatur der Luft	20°
„ des Dampfes	149°
Uebergewicht des Ballons	1,277 Gr.
Volum des „	291 C. C.
Barometer	0,756m
Zurückgebliebene Luft	0.

Specifisches Gewicht des Dampfes = 6,675.

Nach der Rechnung erhält man:

10 Vol.	Kohlenstoffdampf	8,432
22 —	Wasserstoff	1,513
2 —	Jod	17,240
		27,185
		4 = 6,796.

Bei Betrachtung dieser Zahlen bemerkt man eine auffallende Analogie zwischen dieser Verbindung und dem Jodwasserstoffäther.

Das jodwasserstoffsaure Amilen erhält man durch gelindes Erwärmen eines Gemenges von 8 Th. Jod, 15 Th. Kartoffelfuselöl und 1 Th. Phosphor, wo es bei langsamer Destillation übergeht. Um es rein zu haben, wird das Destillat wiederholt mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium digerirt und noch 2 oder 3mal destillirt.

Bromwasserstoffsaures Amilen.

Diese Verbindung ist flüssig, farblos, flüchtig, schwerer

Digitized by Google

als Wasser, von scharfem Geschmack und lauchartigem, reizendem Geruch. Sie verändert sich nicht am Lichte, destillirt ohne die geringste Veränderung und entzündet sich nur schwierig bei Annäherung eines brennenden Körpers; der Dampf brennt mit grünlicher Flamme. Von den wässrigen Auflösungen der Alkalien wird es nur sehr langsam verändert; die alkoholischen Auflösungen dieser Basen zersetzen es aber rasch; es entstehen Brommetalle. Die Verbindung ist löslich in Alkohol und Aether.

0,450 gaben 0,304 Wasser und 0,682 Kohlensäure.

Diefs entspricht in 100 Th.:

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	41,79	—	41,69
Wasserstoff	7,55	—	7,47
Brom	50,66	—	50,84
	100,00	—	100,00

und gibt die rationelle Formel $C_{10}\ H_{20},\ Br_2\ H_2$.

Chloramilal.

Läfst man durch 25 bis 30 Gr. Kartoffelfuselöl einige Stunden lang trocknes Chlorgas streichen, indem man anfangs das Gefäfs kalt erhält, so bräunt sich das Oel, erhitzt sich stark, und kommt selbst ins Sieden; gegen Ende der Operation nähert man dem Gefäfse einige glühende Kohlen, um die Einwirkung des Chlors zu befördern.*) Wenn diese zu Ende ist, so hat man eine braune, ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von starkem und unangenehmem Geruch. Man wascht sie wiederholt mit Wasser, welches kohlensaures Natron enthält, digerirt sie mit geschmolzenem Chlorcalcium und erhält dann durch zwei oder 3malige Destillation eine schwach gelbliche Flüssigkeit.

*) Es entwickelt sich, während der ganzen Dauer der Reaction Salzsäuregas in reichlicher Menge.

Digitized by Google

Ihr zuerst kaum bemerkbarer Geschmack ist hintennach sehr scharf; der Geruch reizt zum Husten. Sie siedet bei 180°; ist unlöslich in Wasser und alkalischen Auflösungen, löslich in Alkohol und Aether. Die frisch bereitete alkoholische Auflösung schlägt eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht nieder; nach einiger Zeit wird sie aber sauer, indem eine gewisse Quantität Salzsäure frei wird. Diese Verbindung scheint dem Chloral zu entsprechen.

Hr. Dumas, der gezeigt hat, dafs, wenn man den Alkohol der Einwirkung des Chlors aussetzt, 4 At. Wasserstoff ohne Ersatz verschwinden, wünschte zu wissen, ob das Chlor sich in unserem Falle auf analoge Weise verhielte; der Versuch bestätigte diefs vollkommen; es gaben nämlich:

0,340 Materie 0,188 Wasser und 0,543 Kohlensäure.
0,380 „ 0,198 „ „ 0,610 „
0,400 „ 0,621 Chlorsilber = 0,1535 Chlor.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
10 At. Kohlenstoff	765,20	— 44,09	— 44,17	— 44,28
17 — Wasserstoff	106,08	— 6,11	— 6,10	— 6,00
2 — Sauerstoff .	200,00	— 11,54	— 11,35	— 11,34
3 — Chlor . .	663,96	— 38,26	— 38,38	— 38,38
	1735,24	— 100,00	— 100,00	100,00.

Die Einwirkung des Chlors ist vielleicht nicht vollkommen, aber die obigen Resultate zeigen genügend, dafs ein Theil des Wasserstoff ohne Ersatz entzogen worden ist.

Betrachtungen über drei Kohlenwasserstoffe; das Amilen, Mesitylen und das Citren.

Ich habe früher beim Amilen der sonderbaren Anomalie erwähnt, welche dieser Körper und ebenso auch das Mesitylen

Digitized by Google

darbietet. Durch Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes des Mesitylen's gelangte ich zu dem Schlusse, dafs der Mesitylenalkohol, ebenso wie der Amilenalkohol nur 2 Vol. Dampf des Kohlenwasserstoff-Radikals auf 4 Vol. Wasserdampf enthält.

Das Citren und Camphen sind, obschon sie isolirt eine identische Zusammensetzung haben, bei aufmerksamer und vergleichender Untersuchung der Verbindungen dieser Kohlenwasserstoffe mit Salzsäure, doch sehr verschieden.

Man bemerkt in der That bald, dafs der künstliche Campher des Citron- und Terpentinöls eine ganz verschiedene Zusammensetzung haben.

Die Dampfdichte des freien und verbundenen Camphens läfst der Analogie nach schliefsen, dafs das Camphen und das Citren aus denselben Elementen und in denselben Verhältnissen, nur in einem verschiedenen Verdichtungszustande zusammengesetzt seyen. Bei näherer Untersuchung der salzsauren Verbindung des Citren's fand ich bald, dafs sie einen niedrigeren Siedpunkt habe, als das Citren im isolirten Zustande. Diese Verbindung gehörte also zur Klasse des Mesitylen- und Amilen-Alkohols, und ich schlofs daraus, dafs das salzsaure Citren aus 2 Vol. Kohlenwasserstoff auf 4 Vol. des sauren Gases bestände. Diefs hat sich durch den Versuch vollkommen bestätigt. Ich fand bei sorgfältiger Bestimmung der Dampfdichte des Citren's, dafs es nicht nur dieselbe Zusammensetzung, wie der Campher habe, sondern dafs auch seine Elemente auf dieselbe Weise verdichtet seyen.

Ich bemerke hier nur noch, dafs es eine sehr einfache Beziehung gibt zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem ihnen entsprechenden Alkohol. Wenn wir die bis jetzt genau untersuchten verschiedenen Alkohole vergleichen, so finden wir, dafs, wenn der Kohlenwasserstoff flüchtiger ist, als der Alkohol, woraus er enstand, so nimmt er darin 4 Vol. ein, während er nur 2 Vol. einnimmt, wenn er weniger flüchtig ist.

Digitized by Google

Eine so einfache Beziehung zwischen Körpern dieser Art, läfst mich die Kohlenwasserstoffe als die Radikale der Aetherverbindungen betrachten.

Bestimmung der Dampfdichte des Mesitylens und des Citren's.

	Mesitylen.		Citren.
Temperatur der Luft . . .	19°	—	22°
— des Dampfes . . .	164°	—	216°
Capacität des Ballons	254 C. C.	—	272 C. C.
Uebergewicht —	0,293 Gr.	—	0,644 Gr.
Barometer	0,757m	—	0,756m
Zurückgebliebene Luft	0	—	0
Spec. Gew. des Dampfes . =	2,914	—	4,891.

Durch die Rechnung erhält man für das Mesitylen, aus

6 Vol. Kohlenstoffdampf	5,0592
8 — Wasserstoff	0,5504
Berechn. spec. Gew. . . . . =	$\frac{5,6096}{2} = 2,8018.$

Für das Citren:

10 Vol. Kohlenstoffdampf	8,432
16 — Wasserstoff	1,111
Berechn. spec. Gew. . . . . =	$\frac{9,543}{2} = 4,771.$

(Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LXX. S. 81.)

Ueber die Constitution der Zuckersäure;

von *H. Heſs.*

Ich habe die Ehre gehabt, der Akademie eine Abhandlung über die Zusammensetzung der Zuckersäure*) zu über-

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVI. S. 1.

Digitized by Google

reichen. Ich glaubte darin bewiesen zu haben, dafs die Zusammensetzung des sauren Kalisalzes durch die Formel KO, $C_6 H_8 O_7 + H_2O$, $C_6 H_8 O_7$ ausgedrückt sey.

Gleich nach ihrem Erscheinen wurden meine Versuche im Laboratorium des Hrn. Liebig von Hrn. Thaulow wiederholt. Er fand für das Kalisalz dasselbe Resultat als ich, analysirte überdiefs aber auch die Salze von Zink und Ammoniak. — Diese beiden letzteren waren von Hrn. Guerin-Varry bereitet worden, und da das Resultat abermals vollkommen mit dem meinigen stimmte, so folgte daraus, dafs wir dieselbe Säure untersucht hatten und dafs sich Hr. Guerin-Varry nur bei Anstellung der Analysen geirrt hatte.

Hr. Thaulow blieb aber dabei nicht stehen. Eine neue Ansicht über die Zusammensetzung der organischen Säuren war erschienen. Hr. Thaulow suchte sie auf die Zusammensetzung der Zuckersäure anzuwenden und fand in ihren Salzen eine besondere Bestätigung der neuen Theorie *). Nach dieser Theorie erfordert die Zuckersäure 5 At. Basen zu ihrer Sättigung. In der wasserhaltigen Säure sind es 5 At. Wasser, welche in den Salzen ganz oder zum Theil durch Metalloxyde ersetzt werden können und eine Reihe nach folgenden Typen bilden:

Zuckersäure . $C_{12} H_{10} O_{11} + 5$ aq.

Salze: einatomig $C_{12} H_{10} O_{11} + 4$ aq. $+ RO$ (Metalloxyd)

zweiatomig $C_{12} H_{10} O_{11} + 3$ aq. $+ 2RO$

dreiatomig $C_{12} H_{10} O_{11} + 2$ aq. $+ 3RO$

vieratomig $C_{12} H_{10} O_{11} +$ aq. $+ 4RO$

fünfatomig $C_{12} H_{10} O_{11} + 5RO$.

Diese Substitution der Elemente des Wassers durch eine äquivalente Anzahl Oxyd-Atome ist einer der wesentlichen Punkte der neuen Theorie. Nach der alten Ansicht existirt

*) Annal. d. Pharm. Bd. XXVII. S. 113.

Digitized by Google

dieser Austausch nur für das Hydratwasser; weiter kann sich die Säure wohl mit einer neuen Quantität Metalloxyd zu einem basischen Salze verbinden, aber ohne dafs mehr Wasser ausgetrieben würde, d. h. dafs, wenn einmal alles Hydratwasser weg ist, das Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff dasselbe bleibt, mit was für einer Quantität Metalloxyd sich die Säure auch verbinden möge. Es ist also nicht möglich, beide Theorien zu vereinigen, da sie verschiedene Thatsachen voraussetzen. Unter diesem Gesichtspunkte will ich also Hrn. Thaulow's Arbeit zuerst beleuchten. In der Reihe der Formeln, welche seine Ansicht ausdrücken, setzen die drei ersten, nach beiden Theorien, vollkommen dieselben Thatsachen voraus; es sind also blofs zwei verschiedene Auslegungen, wie man aus dem folgenden Vergleiche ersieht:

Neue Formel. Alte Formel.

$$C_{12}H_{10}O_{11} + 5H_2O = 2(C_6H_8O_7 + H_2O)$$
$$C_{12}H_{10}O_{11} + 4H_2O + RO = RO, C_6H_8O_7 + H_2O, C_6H_8O_7$$
$$C_{12}H_{10}O_{11} + 3H_2O + 2RO = 2(RO, C_6H_8O_7).$$

Es ist also unter den drei übrigen Formeln, dafs man die Beweise für die neue Ansicht suchen mufs. Aber die eine von ihnen $C_{12}H_{10}O_{11} + 4RO + aq.$ ist nur vorausgesetzt und Hr. Thaulow führt kein Salz an, das diese Zusammensetzung hätte.

Was die Formel $C_{12}H_{10}O_{11} + 3RO + 2$ aq. betrifft, so glaubt Hr. Thaulow solche in dem von Hrn. Erdmann analysirten Salze zu finden. Es ist aber hinreichend, die berechneten mit den erhaltenen Zahlen zusammenzuhalten, um sich von der Grundlosigkeit dieser Behauptung zu überzeugen.

	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	15,67	—	13,69
Wasserstoff	1,34	—	1,24
Sauerstoff	18,52	—	21,95
Bleioxyd	64,47	—	63,12
	100,00	—	100,00.

Digitized by Google

Es bleibt also aus der ganzen Reihe nur das fünfatomige Salz, welches für Hrn. Thaulow's Ansicht spricht. Es ist offenbar, dafs es dieses Salz war, welches zum Ausgangspunkt gedient hat. Wollen wir also vor Allem den Grad des Zutrauens untersuchen, den Hrn. Thaulow's Arbeit verdient.

Am Ende seiner Abhandlung sagt uns der Verf., es bleibe ihm, um die Zuckersäure vollständig zu characterisiren, nur noch übrig, die Reactionen derselben anzuführen, und er sagt uns unter Anderem: Wird eine Auflösung (des sauren Kalisalzes) mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so wird das Silberoxyd nach und nach reducirt; beim Erhitzen geschieht dieſs sogleich. — Das ist gerade die Reaction, welche ich als einen entschiedenen Beweis der Unreinheit des Salzes ansehe! *Das saure zuckersaure Kali schlägt die Silberauflösung nicht nieder, selbst nach ziemlich lange anhaltendem Kochen.* Ich wiederholte diese Prüfung mit demselben Salze, welches zu meinen Analysen gedient hatte.

Hrn. Thaulow's Salz war also unrein. Es ist aber auch natürlich, da er unter den verschiedenen Bereitungsarten gerade der schlechtesten den Vorzug gibt. Die Methode, deren ich mich bedient hatte, bestand darin, dafs ich das rohe Kalisalz durch wiederholte Krystallisationen reinigte. Da das Salz in der Hitze viel leichter löslich ist, als in der Kälte, so geht die Arbeit rasch von Statten und 3 Tage waren mir hinreichend, um aus dem Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf 6 Pfd. Zucker ein vollkommen reines Salz zu erhalten. Die rohe Lauge enthält, aufser Kleesäure und Ameisäure einen braunen Stoff, der dem Salze am hartnäckigsten anhängt, so, dafs, wenn das Salz sich an der Luft nicht mehr bräunt, es auch vollkommen rein ist.

Da Hr. Thaulow uns in seiner Abhandlung sagt, dafs er verschiedene Methoden der Bereitung versucht habe, so will ich einstweilen voraussetzen, dafs er sich nur zu den an-

Digitized by Google

geführten Reactionen eines unreinen Salzes bedient habe, es bleibt auch dann noch die Richtigkeit seiner Analysen zu prüfen übrig. Nach der neuen Theorie bleibt die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs und Sauerstoffs constant, und nur der Wasserstoff variirt, je nachdem mehr oder weniger davon durch ein Metall ersetzt wird. Da überdiefs diese Theorie die Existenz der basischen Salze nicht ausschliefst, so ist klar, dafs der Wasserstoff mit aller Strenge bestimmt werden mufste. Vergleichen wir jetzt die Zahlen:

Salz	H gefund.	H berechn.	Ueberschufs	Werth v. H
$KO+2(C_6H_8O_7)+H_2O$	3,78	— 3,6	— 0,18	— 0,20
$ZnO+C_6H_8O_7$	3,06	— 2,92	— 0,14	— 0,18
$N_2H_6+2(C_6H_8O_7+H_2O)$	5,82	— 5,68	— 0,14	— 0,21.

Der beständige Ueberschufs von 0,14 hängt entweder von der Manipulation oder von der Methode ab und da man voraussetzen mufs, dafs sich Hr. Thaulow bei der Wiederholung fremder Arbeiten die gröfste Genauigkeit zu erreichen Mühe gab, so mufs dieser Ueberschufs, dessen er sich nicht entschlagen konnte, sich auch in der Analyse des Bleisalzes wiederfinden; dessenungeachtet berechnet Hr. Thaulow seine Formel nach der Zahl, wie solche die Analyse gegeben hat. Aber der ganze Wasserstoff des Bleisalzes beläuft sich auf 0,7 Proc., wovon 0,14 gerade $\frac{1}{5}$ ausmacht. Aber die Zahl 0,7 entspricht 10 At. Wasserstoff und wir sehen daraus, dafs es noch bei weitem nicht bewiesen sey, dafs das Salz wirklich 10 Atome enthält; enthält es mehr oder weniger, so fallen in beiden Fällen alle Folgerungen zusammen.

Ich kochte zuckersaures Kali mit einem Ueberschufs von Bleioxyd, wobei ich das schmelzende Salz, das sich im Anfange abgesetzt hatte, aus der Flüssigkeit entfernte. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde im Kochen bis zur Consi-

Digitized by Google

stenz eines Teiges eingedickt und dann sorgfältig mit Wasser ausgewaschen.

1,12 Salz gab 0,807 Bleioxyd = 72,05 Proc.

1,046 gab 0,424 Kohlensäure und 0,107 Wasser.

Diefs gibt, den Kohlenstoff zu 12 At. angenommen, in 100 Th.:

Kohlenstoff	11,20
Wasserstoff	1,13
Sauerstoff	15,62
Bleioxyd	72,05
	100,00.

Aber $C_6 : H_8 = 11,2 : 1,21$

erhalten 1,13

0,08.

Da dieser Versuch den Thaulow'schen nicht bestätigt, so kochte ich dieses Salz mit einem neuen Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd.

3,634 Salz gaben 2,786 Bleioxyd = 76,66 Proc. Das Thaulow'sche Salz enthielt 76,99 Bleioxyd. Da der Verf. aber weder die Quantität des anzuwendenden essigsauren Bleioxyds, noch die Temperatur, noch die nöthige Zeit angibt, so ist es schwer, ein ganz gleiches Produkt zu erhalten. Eine neu bereitete Portion gab mir auf 2,763 Salz 2,214 Bleioxyd = 80,13 Proc.

4,586 dieses Salzes gaben 1,516 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

Kohlenstoff (C_{12})	9,140
Wasserstoff	0,615
Sauerstoff	10,115
Bleioxyd	80,130
	100,000.

Aber $C_{12} : H_{10} = 9,14 : 0,621.$

Digitized by Google

Man kann also über das Verschwinden einer gewissen Quantität Wasserstoff nicht im Zweifel seyn. Gehört aber das so gebildete Salz noch der Zuckersäure an? Dieses müfste nothwendiger Weise bewiesen werden und dazu war es nöthig, die Säure wieder frei zu machen und in ihr alle früheren Eigenschaften nachzuweisen.

Ich zersetzte das Thaulow'sche Salz durch Schwefelwasserstoff, filtrirte und verjagte den Ueberschufs des Gases durch Kochen. Die so erhaltene Säure, mit der nöthigen Quantität Kali versetzt, um das saure Salz zu bilden, gab nach dem Abdampfen eine nicht krystallisirende gummiähnliche Masse. Das Salz wurde wieder aufgelöst und durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. 2,732, bei 100° getrocknet, gaben: 2,433 PbO = 89,05 pCt.

I. 6,934 Salz gaben:		Kohlenstoff . .	41,98
Kohlensäure	1,154	Wasserstoff . .	4,45
Wasser	0,305	Sauerstoff . . .	53,57
			100,00

II. 3,826, enthaltend an Säure 0,364, gaben:

Kohlensäure	0,565	Kohlenstoff	42,91
Wasser	0,147	Wasserstoff	4,48
		Sauerstoff	52,61
			100,00.

berechnet:

C_{12}	. .	41,37	und C_{12}	. .	43,32
H_{16}	. .	4,50	H_{16}	. .	4,71
O_{12}	. .	54,13	O_{11}	. .	51,97
		100,00			100,00.

Diese Zahlen drücken nicht mehr die Zusammensetzung der Zuckersäure aus. Da ich aber voraussetzte, dafs das Kochen der Flüssigkeit dazu beitrage, die Säure wieder zu erzeugen, so zersetzte ich eine Portion des Thaulow'schen

Digitized by Google

Salzes durch Schwefelwasserstoff. Das angewandte Salz hatte folgende Zusammensetzung: Es enthielt 79,53 pCt. Bleioxyd, und 5,092 Grm. gaben:

Kohlensäure	1,572	Kohlenstoff . . .	44,613
Wasser	0,255	Wasserstoff . . .	2,907
		Sauerstoff	52,480
			100,000.

Es ist zu beachten, dafs der Wasserstoff um etwas geringer ausgefallen ist, als es die Formel verlangt.

Die durch Schwefelwasserstoff frei gemachte Säure wurde mit Zinkoxyd gekocht. Durch Abdampfen erhielt ich Krystalle und eine nicht krystallisirende Mutterlauge.

0,813 Krystalle, bei 100° getrocknet, gaben 0,236 = 28,85 pCt. Zinkoxyd. 2,413 Salz gaben 2,24 Kohlensäure und 0,686 Wasser.

		At.	berechnet
Kohlenstoff	25,66	— 6 —	26,79
Wasserstoff	3,15	— 8 —	2,92
Sauerstoff	42,34	— 7 —	40,99
Zinkoxyd	28,85	— 1 —	29,30
	100,00		100,00.

Ich vermuthe, dafs das Salz nicht hinreichend lange getrocknet wurde, da es Krystallwasser enthält; auf jeden Fall ist es aber offenbar die Zusammensetzung der neutralen Zinksalze. Die vorher übrig gebliebene Mutterlauge wurde mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen. Das erhaltene Salz enthielt 72,13 pCt. Bleioxyd, und 1,31 Th. gaben:

Kohlensäure	0,596	Kohlenstoff	11,16
Wasser	0,124	Wasserstoff	1,05
		Sauerstoff	15,66
		Bleioxyd	72,13.

In diesem Salze sind aber 11,16 : 1,05 = C_{12} : 86,14. Aber 87,3 sind erst H_{14}; dann sind:

Digitized by Google

11,16 : 15,66 = C_{12} : 1287, was nicht voll 13 At. Sauerstoff ausmacht.

Aus diesen Versuchen folgt also, dafs die aus dem fünfatomigen Salz durch Schwefelwasserstoff ausgeschiedene Säure an sich nicht die Zusammensetzung der Zuckersäure habe.

Zweitens ist es sicher, dafs man nur schwer diejenige Zusammensetzung erhält, welche der Verf. angegeben hat, und daraus ziehe ich den Schlufs, dafs Herr Thaulow nur diejenigen Versuche mitgetheilt habe, die seine Ansicht ausdrückten, nach dem bekannten Grundsatze alles zu vermeiden, was Zweifel einflöfsen könne.

Um nun auf die eigentliche Frage, die Zusammensetzung der Zuckersäure zurückzukommen, sey es mir erlaubt, um die Länge dieses Aufsatzes zu entschuldigen, den so tief und klar denkenden Herrn Graham anzuführen: In deed the great question respecting the constitution of an oxigen-acid salt, is the pivot upon wich the whole body of chemical theory turns at this moment *).

Wir wollen hier 3 Fragen beleuchten, nämlich:

1) Ist die Zuckersäure eine Wasserstoffsäure?

2) Ist die Säure eine polybasische?

3) Wie soll das darin enthaltene austauschbare Wasser betrachtet werden?

Was zuvörderst die Wasserstoffsäure anlangt, so ist es evident, dafs, wenn die Zuckersäure wäre $C_{12}H_{10}O_{16}+5H_2$ das Bleisalz seyn würde . . . . . $C_{12}H_{10}O_{16}+5Pb$.

Zersetzt man ein solches Salz durch Schwefelwasserstoff, so mufs man Schwefelblei und die ursprüngliche Säure erhalten, oder man erhielt $C_{12}H_{10}O_{16}$ und eine Entwickelung von Wasserstoffgas. Da man aber weder das eine noch das andere erhielt, so ist für diesen Fall die Ansicht der Wasserstoffsäure nicht passend.

*) Elements of Chemistry by T. Graham. London 1838 S. 179.

Die zweite Frage betreffend, ob die Säure einbasisch oder mehrbasisch sey, ist zu bemerken, dafs, wenn die Säure einbasisch ist, wir dann schreiben $C_6 H_8 O_7 + H_2O$. Ist sie aber mehrbasisch, so müssen wir die Formel wenigstens verdoppeln und $C_{12} H_{16} O_{14} + 2 H_2O$ schreiben. Die bis jetzt studirten Salze entscheiden aber die Frage nicht, ob das Atom der Säure zu verdoppeln sey, denn das Zinksalz z. B. kann auf beide Weisen ausgedrückt werden. Das Kalisalz, $KO, C_6 H_8 O_7 + H_2O, C_6 H_8 O_7$, sehe ich als ein wahres Doppelsalz an, da das Wasser darin durch Kupferoxyd ersetzt werden kann und man ein krystallisirbares Doppelsalz erhält. Fände man ein Salz, wie $KO, C_6 H_8 O_7 + NaO, C_6 H_8 O_7$, dann müfste das Atom verdoppelt werden; bis jetzt ist aber kein solches Salz bekannt. — Endlich, wenn das fünfatomige Bleisalz auch eine bestimmte Zusammensetzung hätte, d. h. wenn der Austausch des Wassers bei einer ungeraden Zahl stehen bliebe und nicht weiter ginge, was auch noch zu beweisen wäre, dann ist abermals die Frage entschieden.

Endlich bleibt uns die letzte Frage zu beleuchten übrig: Was für eine Rolle spielt das umtauschbare Wasser der Zukkersäure? — Nehmen wir die Zusammensetzung des Salzes $C_{12} H_{10} O_{11} + 5 PbO$ als bewiesen an, so fragt sich dann ob die Säure richtig durch $C_{12} H_{10} O_{11} + 5 H_2O$ ausgedrückt werde? Ich antworte: Nein. — In meiner ersten Abhandlung habe ich gezeigt, dafs, wenn man das saure Kalisalz mit Bleioxyd kocht, dieses dann eine Säure $C_6 H_8 O_7$ enthält. — Diesen Versuch hat Hr. Thaulow sehr leicht genommen. Ich habe ihn mit einem grofsen Ueberschufs an Bleioxyd wiederholt. Die Flüssigkeit wurde nicht blofs neutral, sondern stark alkalisch und dessenungeachtet enthielt das Bleioxyd genau wieder $C_6 H_8 O_7$. Daraus folgt aber, dafs das Bleioxyd an sich nur 2 At. Wasser auszutreiben vermochte und da in dem Thaulow'schen Salze noch 3 andere At. Was-

Digitized by Google

ser ersetzt werden, *so kann dieſs nur kraft der Mitwirkung der Essigsäure geschehen.* Die Formel der Säure ist dann nicht mehr $C_{12}\ H_{10}\ O_{11} + 5\ H_2O$, sondern $C_{12}\ H_{10}\ O_{11}$, $H_6\ O_3 + 2\ H_2O$. Es führt uns also die Erfahrung selbst zur Annahme, daſs das Wasser in dem gegenwärtigen Falle mit verschiedener Kraft zurückgehalten wird. Der Ausdruck *basisches Wasser*, den Liebig gebraucht, reicht also nicht hin. Vergebens würde man der Nothwendigkeit ausweichen wollen, die verschiedenen Grade oder Zustände des Wassers unterscheiden zu müssen. Ich lege also der Berücksichtigung der Sachversändigen folgende Zustände vor. Das Wasser findet sich:

1) als Krystallwasser
2) als salinisches Wasser
3) als basisches Wasser (Graham I. S. 172)
4) als Constitutionswasser (Bestandwasser?), welches wesentlich zu der Zusammensetzung der Säure gehört; es kann nur durch kräftige Agentien, oder Wärme, oder doppelte Wahlverwandtschaft ausgetrieben werden.

Die Analysen geben, wie man es im Eingange zu dieser Abhandlung gesehen hat, für die Zuckersäure dieselbe Zusammensetzung, wie für die Schleimsäure, $C_6\ H_8\ O_7$. Die Identität der Zusammensetzung wäre nur scheinbar, wenn man das Atom der Zuckersäure verdoppelte. — Aber von einer andern Seite hat Liebig vorgeschlagen, das Atom der Schleimsäure zu verdoppeln und führt als Grund an, die Zusammensetzung der Pyroschleimsäure ($C_{10}\ H_6\ O_5$), die sich nur aus dem doppelten Atome ableiten läſst, was auch mir als das gültigste Argument erscheint, denn was die Existenz der Doppelsalze, deren er erwähnt, anlangt, so gestehe ich keine zu kennen, und sogar daran zu zweifeln, daſs es welche

Digitized by Google

gebe. — Ich habe einige Versuche in dieser Beziehung angestellt. Die Zuckersäure bildet leicht Doppelsalze, z. B. mit Kupferoxyd; mit der Schleimsäure habe ich keine erhalten. Die Schleimsäure bildet mit Kali nur ein neutrales Salz, $KO, C_6 H_8 O_7$. Schlägt man die Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber nieder, so erhält man ein gelbes Salz, $AgO, C_6 H_8 O_7$. Schlägt man nun die Auflösung der freien Säure nieder, so ist die Farbe des Salzes lichter, aber die Zusammensetzung dieselbe. Schlägt man, sey es die Auflösung des Kalisalzes, sey es die der freien Schleimsäure, durch essigsaures Bleioxyd nieder, so erhält man in beiden Fällen $PbO + C_6 H_8 O_7 + H_2O$. — Endlich behandelte ich diese Säure, so wie die Zuckersäure durch langes Kochen und Eindampfen mit einem Ueberschufs an essigsaurem Blei. Das gut ausgewaschene Salz gab auf 1,06 Salz 0,544 $PbO = 51{,}37$ pCt.; aber $PbO, \overline{M} + H_2O$ gibt 51,35. Es ist also eine Eigenthümlichkeit des Bleisalzes, diefs eine Atom Wasser zu binden.

Ich füge noch hinzu, dafs sich bei der trocknen Destillation beide Säuren sichtlich verschieden verhalten, und schliefse mit der Vermuthung, dafs beide sich zu einander verhalten, wie etwa ungeglühte und geglühte Zirkonerde.

(Aus dem V. Bande des Bulletin der St. Petersb. Akademie.)

Ueber die vorstehende Notiz des Hrn. Akademikers Hess in Petersburg;

von *Justus Liebig*.

Die Art und Weise, in welcher Hr. Hess gegen die Versuche des Hrn. Dr. Thaulow auftritt, versetzt mich in die peinliche Lage, meine Ansicht eben so offen und unumwunden

Digitized by Google

auszusprechen, als dieſs von Hrn. Hess geschehen ist. Dr. Thaulow hat seine Versuche in dem hiesigen Laboratorium angestellt, und obwohl dieſs keinen Grund abgibt eine Verantwortlichkeit für ihre Richtigkeit zu übernehmen, so nehme ich dennoch keinen Anstand es zu thun, da ich Zeuge von der Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit gewesen bin, mit welcher Hr. Thaulow gearbeitet hat.

Die Form des Aufsatzes von Dr. Hess, so wie sein Inhalt, scheinen mir seiner Stellung durchaus nicht angemessen; ich finde es hart, wenn ein junger Mann, der zum erstenmal mit Bescheidenheit und ohne Anmaſsung in einem neuen Felde mit einer Arbeit auftritt, wenn er von andern mit Redensarten und Ausdrücken, so wie sie Hr. Hess gebraucht, empfangen wird. Ich begreife dieſs um so weniger, da die Versuche, welche Hr. Hess anführt, um die des Hrn. Thaulow zweifelhaft zu machen, nicht den bescheidensten Anforderungen genügen. Ich halte es nicht für schwer, einen neuen krystallinischen Körper zu finden, und noch leichter, in dem gegenwärtigen Augenblicke eine genaue Analyse davon zu machen; ich halte es aber für eine Aufgabe einen Körper zum Sprechen zu bringen, ihn erzählen zu machen wo er herkommt und wer seine Anverwandten sind. Darüber war man bei der Zukkersäure, selbst nach der Entdeckung des von Hess beschriebenen Kalisalzes, sehr im Unklaren, es konnten durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker zwei oder drei andere Säuren gebildet werden, eine davon konnte die Säure des Hrn. Erdmann, eine andere die Säure des Hrn. Guerin-Varry, eine dritte die Säure des Hrn. Hess seyn. Mit der Ausmittelung dieser, vor allem andern wichtigen, Fragen hat sich Hr. Hess nicht beschäftigt, dieſs war aber die Aufgabe, die sich Hr. Thaulow zu lösen vorgenommen hat; er hat sie gelöst, darüber kann Niemand im Zweifel seyn, er hat durch genaue Versuche bewiesen, daſs die Säure des Hrn. Guerin-

Digitized by Google

Varry identisch ist mit der Säure in dem Kalisalze von Hess, er hat die Ursachen erklärt und aufgefunden, welche in Hrn. Erdmann's Versuchen Veranlassung zu der Vermuthung gaben, dafs die Zuckersäure identisch mit der Tartrelsäure des Hrn. Fremy sey.

Hr. Erdmann hatte ein Bleisalz analysirt, welches 63,12 pCt. Bleioxyd enthielt, und was in seiner Zusammensetzung dem weinsauren Bleioxyd sehr nahe steht, sich aber schlechterdings mit der Zusammensetzung des Kalisalzes von Hess, wenn die darin enthaltene Säure nur 1 Atom Wasser enthält, nicht in Uebereinstimmung bringen läfst. Nachdem nun Hr. Thaulow die Zusammensetzung eines neuen Bleisalzes, welches 5 At. Bleioxyd enthält, beschrieben hatte, hebt er (siehe diese Annalen Bd. XXVII. S. 124) die Aehnlichkeit des Erdmann'schen Salzes mit dem weinsauren Bleioxyd hervor, und bemerkt, da Hr. Erdmann mehrmals Bleisalze mit 64 pCt. Basis analysirt habe, dafs diese letztere offenbar der Zusammensetzung des dreiatomigen zuckersauren Bleioxyds entsprechen. Das Salz, dessen Analyse von Erdmann Hr. Hess zum zweitenmal citirt, entspricht dieser Zusammensetzung nicht, eben weil es 1 pCt. Bleioxyd zu wenig enthält.

Die Behauptung des Hrn. Hess, dafs Thaulow das letztere Salz (mit 63 pCt. Bleioxyd) für das dreiatomige zuckersaure Bleioxyd gehalten habe, ist mithin nicht begründet und die Nebeneinanderstellung der Zusammensetzung beider Salze, um daraus Schlüsse gegen die Richtigkeit der Folgerungen von Thaulow zu ziehen, verfehlt gänzlich ihren Zweck. Ich weifs nicht wie Hr. Hess erklären will, woher es kommt, dafs das von Erdmann analysirte Salz Kohlenstoff und Wasserstoff nahe in dem Verhältnifs wie 12 : 14, also 4 At. Wasserstoff weniger als das Kalisalz enthält; nach Hrn. Thaulow mufs das dreiatomige Bleisalz auf 12 At. Kohlenstoff 14 At. Wasserstoff enthalten, und eine bessere Erklärung von der Abnahme des

Digitized by Google

Wasserstoffs bei der Zunahme des Bleis hat Hr. Hess nicht für nöthig gefunden uns zu geben. Wir werden also, bis dahin wo es geschieht, uns mit der Auseinandersetzung des Hrn. Thaulow begnügen müssen.

Was Hr. Hess gegen die Angabe des Hrn. Thaulow, in Beziehung auf die Reaction des zuckersauren Kalis gegen salpetersaures Silberoxyd, sagt, ist richtig und falsch, wie man es nehmen will.

Aus einer Bemerkung von Thaulow, dafs das zuckersaure Kali, das salpetersaure Silberoxyd reduzire, schliefst Hr. Hess, dafs Hr. Thaulow damit einen Niederschlag erhalten habe.

Da nun Hr. Hess gefunden haben will, dafs das zuckersaure Kali Silbersalze nicht niederschlage, so erklärt er auf eine, etwas dictatorische, Weise, das Thaulow'sche Salz für unrein.

Diese Angabe war leicht zu prüfen. Ich besafs noch etwas blendend weifses saures zuckersaures Kali, den Rest von dem, mit welchem Hr. Thaulow seine, an Genauigkeit die Analysen von Hess wo möglich noch übertreffenden, Analysen gemacht hatte. Dieses Salz gab in der *kalt* gesättigten, wässrigen Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, auch beim Kochen nicht, es war also so rein wie das Salz des Hrn. Hess.

Wenn man aber eine heifs gesättigte Auflösung etwas abkühlen läfst und tropfenweise concentrirte, neutrale salpetersaure Silberlösung zusetzt, so erhält man, je nach der Temperatur, einen dicken, blendend weifsen, käsigen oder einen körnig krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Dieser Niederschlag bildet sich ohne Gasentwickelung, und er verhielt sich beim Erhitzen für sich wie alle zuckersauren Salze; er liefs eine Menge Kohle zurück und war mithin nicht kleesaures Silberoxyd, was sich hierbei hätte bilden können.

Digitized by Google

Wurde die, über diesem Niederschlag stehende, Flüssigkeit, mit etwas Ammoniak neutralisirt, so erhielt man eine neue Portion davon; er löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus mit allen seinen Eigenschaften wieder, er ist in Salpetersäure leicht löslich.

Hrn. Thaulow's Salz war demnach nicht unrein, und die Angabe von Hess, dafs das zuckersaure Kali das salpetersaure Silberoxyd nicht niederschlage, beruht auf einer unrichtigen Beobachtung.

Wird verdünntes zuckersaures Kali mit salpetersaurem Silberoxyd und alsdann mit Ammoniak in dem schwächsten Ueberschufs versetzt, und erwärmt, so überzieht sich das Gefäfs mit einem sehr glänzenden Silberspiegel. Diefs war offenbar der Zustand, in welchem sich das Salz des Herrn Thaulow befand, als er den von ihm beschriebenen Versuch damit anstellte.

Wenn Hr. Hess ferner sagt, dafs Thaulow der schlechtesten Bereitungart des zuckersauren Kali's den Vorzug gegeben habe, so ist er wieder völlig im Unrecht; ich behaupte sogar, dafs der Weg, den Hr. Thaulow einschlug, vor dem seinigen den Vorzug verdient, da Hr. Hess von 6 Pfd. Zucker nicht mehr Kalisalz bekam, als zu einigen Analysen des Kalisalzes hinreichend war, denn sonst liefse sich nicht erklären, warum er uns über die Zusammensetzung der Salze, die keine saure Reaction besitzen, in Zweifel liefs. Hr. Thaulow bekam, wie seine Arbeit zeigt, viel mehr an Quantität und nicht geringer an Qualität, ohne im Ganzen 6 Pfd. Zucker dazu verwendet zu haben.

Was nun die Versuche des Hrn. Hess betrifft, die er unternahm, mit dem festen Vorsatz, die Versuche des Herrn Thaulow zu wiederlegen und verdächtig zu machen, so konnte er freilich keinen bessern Weg einschlagen, als dafs er von

Digitized by Google

vorn herein von dem des Hrn. Thaulow abwich, denn sonst wäre ihm diefs wohl nicht so leicht geworden.

Hr. Thaulow stellt ein neues Bleisalz dar, indem er Zukkersäure mit essigsaurem Bleioxyd kocht, oder zuckersaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd abdampfte, bis der gebildete Niederschlag körnig war, und eine krystallinische Beschaffenheit angenommen hatte. Dieses neue Salz war also in einer Flüssigkeit gebildet, die freie Essigsäure enthielt, unter Umständen also, wo sich nicht leicht ein basisches Bleisalz bilden konnte.

Wie fing es nun Hr. Hess an: er kocht saures zuckersaures Kali mit *Bleioxyd*, mit einem Ueberschufs einer Basis also, welche auf eine so leicht veränderliche Säure nicht ohne zersetzende Wirkung seyn konnte, und nennt dieses Salz das Thaulow'sche Bleisalz; in einem andern Versuch stellt er ein Bleisalz aus *neutralem* zuckersaurem Kali und essigsaurem Bleioxyd dar; er führt ferner Versuche an, um zu beweisen, dafs die Säure in diesen beiden Salzen eine Veränderung erlitten habe, allein wie bemerkt, Hr. Hess hat das Thaulow'sche Salz gar nicht dargestellt, er hat es gar nicht gesehen. Was sollen nun diese Versuche bedeuten, deren Erklärung er uns ebenfalls schuldig blieb. Mit welchem Grund kann Herr Hess aus diesen Versuchen Schlüsse ziehen, die denen des Hrn. Thaulow mit einigem Recht entgegengesetzt werden können.

Was bedeutet zuletzt die Aeufserung, dafs es schwer sey, ein Salz von der Zusammensetzung zu erhalten, welche Hr. Thaulow angibt, da aus dem was Hr. Hess uns sagt, nur geschlossen werden kann, entweder, dafs er die Darstellung gar nicht versucht hat, oder dafs ihm die Darstellung aus Mangel an Material nicht gelungen sey; ich habe es auf einem Uhrglas nach dem Verfahren des Herrn Thaulow mit denselben Eigenschaften erhalten.

Wenn Hr. Hess ferner den Schlufs zieht, dafs Herr

Digitized by Google

Thaulow nur diejenigen Versuche mitgetheilt habe, die seine Ansicht ausdrücken, nach dem bekannten Grundsatze, alles zu vermeiden, was Zweifel einflöfsen könne, so bedaure ich es herzlich, in dem Interesse des Hrn. Hefs, dafs diese Art zu arbeiten als Grundsatz in Petersburg gilt. Soviel erlaube ich mir ihn zu versichern, dafs dieser Grundsatz in dem hiesigen Laboratorium als höchst schädlich und verwerflich von jeher angesehen wurde, indem in ihm der Ruin jeder wahren Naturforschung begründet liegt.

Was seine Bemerkungen gegen meine Ansicht über die Constitution der Säuren betrifft, so haben sie dasselbe Gewicht wie alle übrigen, die mir bis jetzt in einer ähnlichen Tendenz zu Gesicht gekommen sind, es ist nicht nöthig, im Augenblick darauf einzugehen, ich werde später eine andere Gelegenheit dazu benutzen.

Ich erlaube mir zum Schlufs noch die wiederholte Bemerkung, dafs es ein Verdienst ist, eine Beobachtung zu machen, allein es ist bei weitem schwieriger, die Beobachtung zu einem Gegenstande der Untersuchung zu machen. Um mich deutlich zu machen, ist es zum Beispiel nicht schwer zu beweisen, dafs Milch gährt und Alkohol bei der Destillation gibt, da ganze Nationen von diesem Alkohol ein berauschendes Getränk bereiten. Ob aber der Milchzucker als solcher defshalb gährungsfähig sey oder nicht, diefs ist damit nicht entfernt bewiesen. Ich sage der Milchzucker als solcher, weil es leicht seyn kann, dafs die Milch erst gährt, wenn sie geronnen ist, d. h., wenn sie sauer geworden, weil es ebenfalls seyn kann, dafs durch die entstandene Säure, so wie diefs andere thun, der Milchzucker in Traubenzucker übergeht, ja diefs ist sogar wahrscheinlich, und wenn sich diefs bestätigt, so bliebe der Milchzucker nach wie vor unfähig in Alkohol und Kohlensäure durch Gährung zerlegt zu werden.

Digitized by Google

Ueber Phosphorwasserstoff u. Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff;

von *H. Rose.*

(Aus den Berichten der Akademie in Berlin vom Verf. mitgetheilt).

Leverrier hat vor einigen Jahren einige Versuche über die beiden Modificationen des Phosphorwasserstoffgases bekannt gemacht*), durch welche er zu zeigen gesucht hat, dafs das selbstentzündliche Gas mit einer geringen Menge eines Phosphorwasserstoffgases gemengt sey, das, weniger Phosphor enthaltend, aus 1 At. Phosphor und 2 At. Wasserstoff besteht. Dieses Gas, von welchem das gewöhnliche selbstentzündliche Gas ungefähr $\frac{1}{15}$ seines Volumens enthalten soll, hat er weder dargestellt, noch seine Zusammensetzung durch Versuche bestimmt; er nimmt indessen an, dafs es an der Luft sich von selbst entzünde, und dafs die Selbstentzündlichkeit des gewöhnlichen Gases durch die Gegenwart dieser hypothetischen Gasart bedingt würde. Durch den Einflufs des Lichtes wird nach ihm dieses Gas in festes Phosphorhydrür (aus 1 At. Phosphor und 1 At. Wasserstoff bestehend) und in gewöhnliches Phosphorwasserstoffgas zersetzt. Die einzigen Versuche, welche Hrn. Leverrier zur Annahme dieser hypothetischen Substanz berechtigen, sind die, dafs er bei der Analyse des gewöhnlichen selbstentzündlichen Gases eine sehr geringe Menge Phosphor mehr erhalten hat, als die Zusammensetzung, aus der Formel $P_2 + 6\,H$ berechnet, angibt.

Leverrier scheint bei der Aufstellung seiner durch fast keine Versuche unterstützten gewagten Hypothesen ganz unbekannt mit den mannigfaltigen Versuchen gewesen zu seyn, die vor ihm mehrere Chemiker angestellt haben, um die Ursache der Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases

*) Annal. d. Pharm. Bd. XVIII. S. 333.

aufzufinden. Namentlich scheint er die Arbeit von Graham*) darüber nicht gekannt zu haben, und auch nicht die Versuche von Magnus über das feste Phosphorhydrür.

Hr. H. Rose hat bei den mannigfaltigen Untersuchungen, die er mit dem selbstentzündlichen Gase anstellte, dasselbe sorgfältig von Phosphordämpfen auf die Weise gereinigt, dafs er es, um es zugleich vollständig zu trocknen, zuerst durch eine tubulirte Vorlage, die Chlorcalcium enthielt, und darauf durch eine 4 bis 5 Fufs lange Röhre, die ebenfalls mit Chlorcalcium angefüllt war, leitete. Wenn nur eine geringe Hitze bei der Bereitung des Gases, und wenn keine Detonation in der Röhre stattgefunden hatte, so setzten sich die Phosphordämpfe, welche dem Gase und den Wasserdämpfen folgten, nur auf das Chlorcalcium der Vorlage und höchstens auf die Chlorcalciumstücke in der vordern Röhre. Das auf diese Weise gereinigte Gas war vollkommen frei von Wasserdämpfen und konnte, ohne Phosphor oder Phosphorhydrür abzusetzen, im Dunkeln, im Tageslichte und im Sonnenlichte aufbewahrt werden.

Nur mit einem auf diese Weise gereinigten Phosphorwasserstoffgase stellte Hr. H. Rose die Versuche an, die er früher beschrieben hat. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, dafs der Phosphor, welcher sich auf das Chlorcalcium absetzt, Wasserstoff enthalten kann, und Phosphorhydrür sey; Herr Rose hat ihn indessen nie darauf untersucht.

Es ist eine alte Meinung, dafs das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch's Stehen und besonders durch Einwirkung des Sonnenlichts einen Theil seines Phosphors verlöre, und sich in nicht selbstentzündliches Gas verwandle, von welchem man früher glaubte, dafs es weniger Phosphor als das selbstentzündliche Gas enthalte. Hr. Rose hat indessen schon seit längerer Zeit bei mehreren Gelegenheiten

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIII. S. 141.

Digitized by Google

bemerkt, dafs ein auf die oben angeführte Weise gereinigtes Gas nie Phosphor absetzt; indessen nach dem Erscheinen der Abhandlung von Leverrier wurden darüber von ihm noch einige Versuche angestellt. Phosphorwasserstoffgas, durch Behandlung von Kalilösung mit Phosphor, so wie durchs Erhitzen der phosphorichten Säure erhalten, wurde auf dieselbe Weise durch Chlorcalcium gereinigt, und theils über Quecksilber, theils über ausgekochtem Wasser in mehreren Flaschen aus weifsem Glase, die mit eingeriebenen Stöpseln, und zur Sicherheit noch mit einem Kitt vollkommen verschlossen wurden, aufgefangen. Ein Theil der Flaschen wurde an einem dunkeln Orte aufbewahrt, ein anderer Theil während zweier Jahre hintereinander dem Sonnenlichte ausgesetzt. Aber obgleich die Einwirkung des Lichtes bisweilen durch eine sehr starke Sonnenhitze unterstüzt wurde, die in den Mittagsstunden von einer weifsen Wand auf die Flaschen reflectirt wurde, so blieb das Gas in allen Flaschen unverändert, und dem gleich, das in Flaschen an einem dunkeln Ort aufbewahrt wurde.

Diese Versuche widerlegen die Ansicht des Hrn. Leverrier, die übrigens ganz im Widerspruch mit Versuchen steht, die Hr. Rose vor längerer Zeit angestellt hatte. Es war ihm geglückt, das Phosphorwasserstoffgas mit einigen flüchtigen Chloriden, namentlich mit dem Titanchlorid, Zinnchlorid, Aluminiumchlorid und selbst mit dem Chlorwasserstoff zu verbinden. Das vermittelst Kochen von Kalilösung mit Phosphor bereitete Gas gab dieselben Verbindungen wie das durch Erhitzen der wasserhaltigen phosphorichten Säure erhaltene. Aus diesen Verbindungen konnte das Gas im selbstentzündlichen Zustande ausgetrieben werden, wenn sie mit Ammoniakflüssigkeit, im nicht von selbst an der Luft entzündlichen Zustande, wenn sie mit allen andern wässrigen Flüssigkeiten übergossen wurden. Auf diese Weise konnte das aus der

phosphorichten Säure entwickelte Gas selbstentzündlich, und das vermittelst Kochen von Phosphor und Kalilösung erhaltene nicht selbstentzündlich gemacht werden, was übrigens Graham auch auf andere Weise gelang.

Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoff. Als Herr H. Rose diesen Körper analysirte, stellte er die Vermuthung auf, dafs aus der analogen Zusammensetzung desselben mit der des Salmiaks, und aus dem Grunde, dafs beide in Würfeln krystallisiren, ein Isomorphismus des Phosphorwasserstoffs und des Ammoniaks abgeleitet werden könnte, obgleich nur mit einer gewissen Unsicherheit, da die Krystallformen des regulären Krystallisationssystems von den verschiedenartigsten Körpern angenommen werden können.

Als Hr. Rose seine Versuche über das Phosphorwasserstoffgas im Anfange des Jahres 1832 bekannt machte*), nahm er an, dafs dasselbe aus $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, zu 1 Vol. condensirt, bestände, da allgemein die specifischen Gewichte der elementaren Gase und Dämpfe den Atomgewichten derselben proportional angenommen wurden. Kurze Zeit darauf indessen machte Dumas die merkwürdigen Resultate seiner Wägungen des Schwefel- und Phosphordampfes bekannt, aus denen sich ergab, dafs das, was man beim Phosphor einen Atom nennt, $\frac{1}{2}$ Vol. des Dampfes entspricht. Nach dieser Zeit mufste man im Phosphorwasserstoffgase $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf und $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, beide zu 1 Vol. condensirt, annehmen, wenn man nicht die gewagte Ansicht aufstellen will, die sich übrigens durch nichts beweisen läfst, dafs der Phosphordampf im Phosphorwasserstoffgase noch einmal so leicht wäre, als im reinen Zustande.

Wenn indessen $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas im Phosphorwasserstoffgase mit $\frac{1}{4}$ Vol. Phosphordampf, im Ammoniak hingegen mit $\frac{1}{2}$ Vol. Stickstoffgas verbunden, und daher die Verdich-

*) Anpal. d. Pharm. Bd. IV. S. 173.

Digitized by Google

tungsverhältnisse beider Gase nicht die nämlichen sind, so ist es nicht wahrscheinlich, dafs sie in ihren festen krystallisirten Verbindungen isomorph sind.

Hr. H. Rose hatte vor länger als 8 Jahren eine Quantität des Jodwasserstoff-Phosphorwasserstoffs bereitet, und dasselbe in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt. Durch die Flamme einer Spirituslampe war der Körper von einer Stelle zur andern getrieben, und an der einen möglichst concentrirt. Durch locale Umstände begünstigt, hatten sich nach langer Zeit Krystalle des Körpers von ausgezeichneter Schönheit angesetzt, die vollkommen klar und durchsichtig waren, und einen starken Diamantglanz hatten. Die Seiten der Krystalle hatten eine Länge von einer, auch bei vielen von einigen Linien. Aber obgleich die gröfsten Krystalle nur durch das Glas bemerkt werden konnten, und kleinere sich wegen ihrer Flüchtigkeit nicht zur Messung eigneten, so konnte man sich doch deutlich überzeugen, dafs sie keine Würfel bildeten, sondern dafs sie, wie sich auch Herr G. Rose überzeugte, zum viergliedrigen Krystallisationssysteme gehörten.

Da nun der Salmiak bestimmt zum regulären Krystallisationssysteme gehört, so ergibt sich hieraus unzweideutig, dafs Ammoniak und Phosphorwasserstoff in ihren Verbindungen nicht isomorph seyn können.

Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Balsame;

von *Edmund Fremy.*

Die verschiedenen bis jetzt über die Balsame bekannt gewordenen Arbeiten hatten immer den Zweck ihren Ursprung, die Zahl der darin enthaltenen eigenthümlichen Stoffe und

Digitized by Google

die Mittel, diese von einander zu scheiden, kennen zu lehren; im Allgemeinen aber beschäftigten sie sich wenig mit den chemischen Eigenschaften dieser Körper, die von so zusammengesetzter Natur sind.

Jedermann weifs, dafs die Balsame im allgemeinen durch die darin fertig gebildete Benzoesäure characterisirt sind. Um zu zeigen, wie unvollkommen unsere Kenntnisse über die Balsame waren, will ich hier nur anführen, dafs der Peru- und Tolu-Balsam keine Benzoesäure enthalten, welche man darin vermuthet hatte. Ich glaube übrigens, dafs die von mir vorzulegenden Thatsachen auf genügende Weise die Stelle bezeichnen werden, welche man den Balsamen in der Reihe der organischen Verbindungen anweisen mufs.

Ein Balsam ist im Allgemeinen ein Gemenge mehrerer Körper. Wenn man die von Guibourt publicirten interessanten Analysen zu Rathe zieht, so wird man bemerken, dafs die Balsame Benzoesäure, ein flüchtiges Oel und Harze von wechselnder Consistenz enthalten; aber die Balsame sind keine Körper von bleibender Beschaffenheit; ihre Eigenschaften ändern sich von Tag zu Tag, sie verdicken sich nach und nach und einige werden endlich ganz fest. Diese Modificationen sind ohne Zweifel von Wichtigkeit für die Untersuchung; ich habe in dieser Abhandlung dahin gestrebt, aufzufinden unter welchen Umständen sich die in den Balsamen präexistirende Säure erzeugt, aus welchem Körper sie entsteht und wie sich das Harz bildet, welchem man in fast allen Balsamen begegnet.

Zur Untersuchung und Verfolgung der Modificationen der Balsame mufste ich einen wählen, welcher noch nicht zu seinem vollkommenen Zustand der Organisation gelangt war. Indem ich eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung des Perubalsams mit der anderer Balsame voraussetzte, liefs mich der flüssige Zustand des ersteren hoffen, dafs das Studium seiner Reactionen einiges Licht auf die Bildung der

Digitized by Google

Balsame werfen würde. Ich habe defshalb zuerst den flüssigen Perubalsam der Untersuchung unterworfen.

Bevor ich zu der chemischen Untersuchung des Perubalsams übergehe, mufs ich hier eine Thatsache erwähnen, welche aus den in dieser Arbeit mitgetheilten Erfahrungen hervorgeht, dafs nämlich die Balsame in zwei wohl unterschiedene Klassen eingetheilt werden müssen; zur ersteren gehören diejenigen, welche, wie das Benzoeharz, ein harzartiges Princip und Benzoesäure enthalten, in die zweite reihen sich diejenigen ein, welche, wie der Peru- und Tolu-Balsam, dasselbe harzartige Princip, aber keine Benzoesäure mehr, sondern Zimmtsäure zu ihren Bestandtheilen zählen.

Es ist gerade nicht auffallend, dafs man bis jetzt die im Peru- und Tolu-Balsam enthaltene Säure für Benzoesäure genommen hat, denn man weifs, dafs die Zimmtsäure damit die gröfste Analogie besitzt; die Elementaranalyse beider Säuren läfst sie aber nicht mit einander verwechseln. Bonastre hat übrigens schon angegeben, dafs gewisse Balsame eine Säure fertig gebildet enthielten, welche keine Benzoesäure wäre.

Perubalsam.

Im Handel kommen zwei Sorten von Perubalsam vor, ein flüssiger und ein fester. Ich werde mich zuerst mit dem flüssigen Balsam beschäftigen, da der feste nur eine Veränderung des ersteren ist.

Der schwarze Perubalsam ist ein sehr zusammengesetzter Körper; er enthält Zimmtsäure, ein oder mehrere Harze und eine ölartige Materie, zu deren Trennung ich folgenden Weg einschlug:

Man löst den flüssigen Balsam in Alkohol von 36°, behandelt dann die Flüssigkeit mit einer weingeistigen Auflösung von Kali, wo das sich in diesem Falle bildende zimmtsaure Kali in Auflösung bleibt, während die in Alkohol unlösliche

Digitized by Google

Verbindung des Harzes mit Kali niederfallen mufs. Die alkoholische Flüssigkeit ist alsdann eine Auflösung von Perubalsamöl und von zimmtsaurem Kali; beim Vermischen mit Wasser fällt blofs das erstere nieder, da das zimmtsaure Salz in Wasser löslich ist.

Ich betrachte dieses Oel nicht als völlig rein; es hält noch Spuren von Harz zurück, welche das Kali ihm nicht entzogen hat. Man mufs es in frisch rectificirtem Steinöl auflösen, welches nur das Oel aufnimmt; beim Verdampfen der Flüssigkeit läfst sich das Steinöl leicht verflüchtigen, während das Perubalsamöl, bei der Temperatur, wo das Steinöl destillirt, nicht flüchtig ist; man bringt es zuletzt mehrere Tage unter die Luftpumpe. Ich habe öfters versucht, den Perubalsam unmittelbar mit Steinöl zu behandeln; die Materien, welche ich erhielt, waren aber nicht so rein, wie die nach dem angegebenen Verfahren dargestellten. Die von den beigemengten Körpern befreite ölartige Materie ist noch nicht ganz rein; sie enthält immer eine gewisse Quantität einer krystallinischen Substanz aufgelöst, deren Menge je nach den Balsamen wechselt, und welche nur sehr schwierig zu entfernen ist.

Diese Substanz ist in allen, das Perubalsamöl auflösenden Flüssigkeiten löslich; sie kann davon nur getrennt werden, indem man sie um einige Grade unter den Gefrierpunkt erkaltet und gleichzeitig die ungleiche Löslichkeit beider Körper in Alkohol benützt. Schwacher Alkohol löst vorzugsweise die ölartige Materie auf und läfst die krystallisirbare Substanz zurück. Ich halte diese Reinigung für viel schwieriger als die des Oleins, da die krystallisirbare Substanz der Balsame bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar ist als das Stearin, folglich auch mehr Neigung besitzt in dem flüssigen Theil aufgelöst zu bleiben.

Die flüssige Materie, mit welcher ich meine Untersuchungen anstellte, war mehrmals mit Alkohol gereinigt und

Digitized by Google

mehrere Tage einer Kältemischung ausgesetzt gewesen. Ich werde sie, um einen Namen zu haben, der an einige ihrer Eigenschaften erinnert, *Cinnamein* nennen.

Cinnamein. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, schwach gefärbt, fast geruchlos; von scharfem Geschmack; kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; etwas schwacher Alkohol löst es indessen nicht in allen Verhältnissen. Auf Papier bewirkt es einen Fettfleck; verflüchtigt sich in sehr hoher Temperatur und erleidet alsdann, wie die fetten Körper, eine partielle Zersetzung. Es ist schwerer als Wasser, entzündlich und mit rufsender Flamme verbrennend. Seine Analyse gab die folgenden Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substanz . .	0,339 —	0,222 —	0,236 —	0,218 —	0,228
Wasser . .	0,187 —	0,130 —	0,135 —	0,122 —	0,128
Kohlensäure .	0,983 —	0,636 —	0,679 —	0,612 —	0,649.

Diefs gibt als procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	At.	berechn.
C	78,70 —	79,2 —	79,5 —	78,88 —	78,7 —	54 —	78,60
H	6,10 —	6,5 —	6,3 —	6,20 —	6,2 —	52 —	6,17
O	15,20 —	14,3 —	14,2 —	14,92 —	15,1 —	8 —	15,23
	100,00	100,0	100,0	100,00	100,0		100,00.

Ich habe oben erwähnt, dafs das Cinnamein bei der Destillation eine Veränderung erfährt. Um mich hiervon zu überzeugen unterwarf ich eine gewisse Quantität der Destillation und fand, dafs sich dabei eine kleine Menge theerartiger Produkte bilde, welche immer die Zersetzung organischer Produkte durch Feuer begleiten; das Uebergehende wurde fractionirt, wo ich mich dann durch die Analyse überzeugen konnte, dafs die destillirten Producte nicht mehr dieselbe Zusammensetzung besafsen, wie diefs der Fall hätte seyn müssen, wenn das Oel keiner Zersetzung unterlegen wäre; man könnte gleichwohl vermuthen, dafs durch die Destillation zwei

Digitized by Google

Körper von verschiedener Zusammensetzung, welche in dem Cinnamein präexistirten, geschieden worden seyen, ich habe mich aber durch directe Versuche überzeugt, dafs die in der Zusammensetzung gefundene Differenz von der Gegenwart eines eigenthümlichen Körpers herrührt, der sich bei der Destillation gebildet hat. Es geht übrigens bei der Destillation eine sehr grofse Menge unverändertes Cinnamein über.

Die Einwirkung des Kali's auf Zimmtöl ist sehr merkwürdig und verdient eine um so speciellere Untersuchung, als ich, nach den von mir gemachten Erfahrungen, zu glauben geneigt bin, dafs mehrere andere Körper unter demselben Einflusse Reactionen von derselben Art darbieten können.

Das Kali kann das Cinnamein bei seiner Einwirkung zersetzen mit oder ohne Entwickelung von Wasserstoff; diefs ist ein sehr zu beachtender Umstand, da er nothwendig auf die Natur der Produkte influiren mufs.

Die Wasserstoffentwickelung hängt von der Concentration des Kali's und vorzugsweise von der Temperatur ab, bei welcher man die Zersetzung bewirkt. Bringt man das Cinnamein mit einer sehr concentrirten Kalilösung zusammen, so verändert es bald das Ansehen, verdickt sich und wird nach und nach fest. Die Reaction geht in diesem Fall ohne Gasentwickelung und ohne Sauerstoffabsorption vor sich. Zur völligen Zersetzung mufs die Berührung beider Körper 24 Stunden währen; behandelt man, nach dieser Zeit, die Masse mit Wasser, so löst sich der gröfste Theil auf; auf der Flüssigkeit schwimmt eine ölartige Materie.

Der in Wasser gelöste Theil ist ein Kalisalz, das beim Vermischen mit einer Säure, Schwefelsäure z. B., eine in Wasser wenig lösliche, in Alkohol dagegen leicht lösliche Säure fallen läfst und welche daraus in ansehnlichen Prismen krystallisiren kann.

Es ist diefs die von Dumas und Peligot in dem der

Digitized by Google

Luft ausgesetzten Zimmtöl entdeckte Zimmtsäure; ich erhielt bei der Analyse auch dieselben Resultate, nämlich:

I. 0,2105 gaben 0,104 Wasser und 0,558 Kohlensäure.
II. 0,2085 „ 0,110 „ „ 0,557 „

Diefs entspricht in 100 Th.:

	I.		II.		At.		berechnet
Kohlenstoff . . .	73,30	—	73,5	—	18	—	73,4
Wasserstoff . . .	5,48	—	5,8	—	16	—	5,3
Sauerstoff	21,22	—	20,4	—	4	—	21,3
	100,00	—	100,0				100,0.

Zur Ausmittelung der Zusammensetzung dieser Säure in ihren Salzen fällte ich eine Auflösung von krystallisirtem zimmtsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd.

0,3445 bei 120° getrocknetes zimmtsaures Silberoxyd hinterliefsen 0,1465 Silber.

Es enthält also:

Silberoxyd	45,6
Zimmtsäure	54,4
	100,0.

Die Analyse mit Kupferoxyd gab folgende Resultate:

0,519 Silbersalz gaben 0,137 Wasser u. 0,796 Kohlensäure.

In 100 Th. also:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	78,04 —	18 —	78,0
Wasserstoff	5,30 —	14 —	4,9
Sauerstoff	16,66 —	3 —	17,1
	100,00		100,0.

Die Zimmtsäure ist ohne Veränderung flüchtig, wie ich mich durch die Analyse der destillirten, dann aus Alkohol krystallisirten und geschmolzenen Säure überzeugt habe.

Man ersieht aus den angeführten Versuchen und Analysen, dafs sich das Cinnamein unter Einflufs des Kali's in zimmt-

Digitized by Google

saures Kali umwandelt; es erzeugt sich aufserdem, wie schon erwähnt, eine ölartige Materie, die man, ihrer geringen Löslichkeit in Wasser wegen, leicht gewinnen kann. Ich habe diese Substanz *Peruvin* genannt; es ist bei einer viel niedrigeren Temperatur flüchtig als das Cinnamein; das auf gewöhnlichem Wege gereinigte Produkt gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,248 gaben 0,208 Wasser und 0,714 Kohlensäure.

Diefs gibt in 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	79,6	— 18	— 79,9
Wasserstoff	9,3	— 24	— 8,7
Sauerstoff	11,1	— 2	— 11,4
	100,0		100,0.

Das Peruvin ist leichter als Wasser, löst sich darin in geringer Menge, ist löslich in Alkohol und Aether; von ziemlich angenehmem Geruch; Salpetersäure greift es leicht an unter Bildung von etwas Benzoylwasserstoff.

Ich habe mich überzeugt, dafs das Peruvin in dem Perubalsam nicht fertig gebildet vorhanden ist, denn es ist unmöglich, durch directe Destillation des Balsams die geringste Menge zu erhalten. Es ist gewifs, dafs es erst durch Kali gebildet wird.

Bei der Zersetzung des Cinnameins durch Kali entsteht also zimmtsaures Kali und Peruvin. Die von mir angenommene Formel des Cinnamein's, $C_{54} H_{52} O_8$ kann zerlegt werden in $C_{36} H_{28} O_6 + C_{18} H_{24} O_2$, d. h. in 2 At. Zimmtsäure und 1 At. Peruvin.

Ich bedaure sehr, dafs die Schwierigkeiten der Operation mich verhinderten, die angegebene Formel durch einen directen Versuch zu controliren, d. h. auszumitteln ob die beiden Körper sich in der That in dem durch die Formel angezeigten Verhältnisse bilden. Man sieht aber wenigstens, dafs

Digitized by Google

die Zusammensetzung des Cinnamein's vollkommen von der Zersetzungsweise, welche es erleidet, Rechenschaft gibt.

Erinnert man sich an die Eigenschaften des Cinnamein's, welche es den fetten Körpern nahe stellen und zieht man die Reactionen, welche es mit Kali erzeugt, nebst seiner Zusammensetzung in Betracht, so ist es unmöglich, das Cinnamein nicht mit den Fetten zu vergleichen; wenn man die Einwirkung des Kali's nicht als eine wirkliche Verseifung betrachten will, so mufs man doch wenigstens zugeben, dafs diese Zersetzungen eine nicht zu verkennende Analogie darbieten.

Erhitzt man das Cinnamein rasch mit einer sehr concentrirten Kalilösung, oder besser, behandelt man es mit Stücken von geschmolzenem Kalihydrat, so entwickelt sich immer Wasserstoffgas. Es bildet sich in diesem Falle ebenfalls zimmtsaures Kali, aber nur sehr unbedeutende Mengen von Peruvin.

Zum Beweis, dafs die gebildete Säure wirklich Zimmtsäure ist, habe ich die vom Kalisalz abgeschiedene und gereinigte Säure analysirt. Sie gab von:

0,2515 Substanz 0,128 Wasser und 0,666 Kohlensäure.

In 100 Th.:

			berechnet
Kohlenstoff	73,6	—	73,4
Wasserstoff	5,6	—	5,3
Sauerstoff	20,8	—	21,3
	100,0	—	100,0.

Es ist hiernach klar, dafs sich der Wasserstoff auf Kosten des Peruvins bildet. Es entsteht, nach der Formel des Peruvins, $C_{18}\ H_{24}\ O_2$, bei Gegenwart von Kalihydrat, 1 At. zimmtsaures Kali und es entwickeln sich 12 At. Wasserstoff, nach folgender Gleichung:

$$C_{18}\ H_{24}\ O_2 + KO,\ H_2O = C_{18}\ H_{14}\ O_3,\ KO + H_{12}.$$

Es ist klar, dafs die Reaction nicht so vollkommen vor sich geht, wie diefs die Formel angibt, denn es bildet sich,

Digitized by Google

wie schon erwähnt, immer etwas Peruvin; ich wollte nur zeigen, woher die Entwickelung des Wasserstoffs rühren könne, und wie sie auf die Quantität des gebildeten Peruvins influiren müsse.

Die angeführte Formel will nicht sagen, dafs das Peruvin in gewisser Art in dem Cinnamein präexistire und dafs es das erstere sey, welches bei Behandlung mit concentrirtem Kali den Wasserstoff abgebe; diese Erklärung würde mit den von mir beobachteten Thatsachen nicht im Einklang stehen; denn ich habe gefunden, dafs das einmal abgeschiedene Peruvin durch Kali nicht mehr zersetzbar ist. Ich habe blofs zeigen wollen, wie die Elemente des Peruvins sich unter Einflufs des Kali's, in zimmtsaures Kali, unter Wasserstoffentwickelung, umsetzen können.

Chlor wird von dem Cinnamein nur langsam absorbirt; man mufs zur Erleichterung der Absorption schwach erwärmen; das Cinnamein färbt und verdickt sich und liefert endlich bei der Destillation eine sehr flüssige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch; es ist dieser Körper nichts anderes als Chlorbenzoyl. Da es sich von einer innig beigemengten ölartigen Materie nicht befreien liefs, so unterblieb die Analyse; das Studium seiner Reactionen erlaubte aber keinen Zweifel über seine Zusammensetzung. Beim Zusammenbringen mit Wasser zersetzt es sich in Salzsäure und in krystallisirte Benzoesäure. Letztere gab bei der Analyse:

0,260 gaben 0,118 Wasser und 0,647 Kohlensäure.

In 100 Th.:

			At.		berechnet
Kohlenstoff	68,7	—	14	—	69,25
Wasserstoff	5,0	—	12	—	4,86
Sauerstoff	26,3	—	4	—	25,89
	100,0				100,00.

Digitized by Google

Es ist hiernach evident, dafs sich bei der Einwirkung des Chlors auf das Cinnamein Chlorbenzoyl bildet.

Dieses Resultat war mir unerwartet, denn da sich das Cinnamein mit Leichtigkeit in Zimmtsäure umwandelt, so glaubte ich, dafs sich in diesem Falle Chlorcinnamyl und kein Chlorbenzoyl bilden würde. Das Cinnamein gibt indessen mit Chlor keine so deutliche Reaction, wie der Benzoylwasserstoff; das Chlorbenzoyl, ist ein Produkt dieser Reaction, es ist aber nicht das einzige.

Schwefelsäure wirkt selbst in der Kälte auf das Cinnamein und verwandelt es in eine harzartige Materie, welche leicht durch Kochen mit Wasser rein erhalten werden kann. Diese Materie ist nur defshalb von Interesse, weil sie in der Gesammtheit ihrer Eigenschaften sich mit dem in den Balsamen vorkommenden Harze vergleichen läfst; es besteht übrigens zwischen seiner Zusammensetzung und der des Cinnameins eine sehr einfache Beziehung.

0,250 gaben 0,147 Wasser und 0,649 Kohlensäure.

Diefs gibt in 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	71,9	— 54	— 72,4
Wasserstoff	6,5	— 60	— 6,5
Sauerstoff	21,6	— 12	— 21,1
	100,0		100,0.

Man sieht, dafs die Schwefelsäure, indem sie das Cinnamein in Harz umwandelte, die Aufnahme der Elemente des Wassers bedingt hat, denn das Cinnamein hat, wie schon angeführt, die Formel $C_{54}\ H_{52}\ O_8$.

Die Bildung eines Harzes durch Wasseraufnahme des Cinnameins könnte zur Erklärung der wahrscheinlichen Bildung der Harze in den Balsamen dienen.

Salpetersäure wirkt beim Erwärmen sehr lebhaft auf das Cinnamein ein und erzeugt in diesem Fall eine gelbe harz-

Digitized by Google

artige Materie und eine sehr beträchtliche Menge Bittermandelöl.

Braunes Bleioxyd gibt beim Erhitzen mit Cinnamein beinahe dieselben Reactionen wie Salpetersäure. Das Cinnamein absorbirt endlich feuchtes Sauerstoffgas langsam.

Diefs sind die Eigenschaften des Cinnameins. Bevor ich zeige, wie sich daraus die verschiedenen, in den Balsamen enthaltenen Substanzen bilden können, mufs ich den krystallisirten Körper beschreiben, der öfters in Auflösung bleibt und der sich, wie schon früher erwähnt, absetzt, wenn man das Cinnamein mit schwachem Alkohol behandelt und darauf bis auf mehrere Grade unter 0° erkältet.

Ich habe diesen Körper *Metacinnamein* genannt. Es ist fest bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt aber sehr leicht; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und vollkommen neutral.

Die mit einem gut kystallisirten Produkte ausgeführte Analyse gab die folgenden Zahlen:

0,211 gaben 0,115 Wasser und 0,625 Kohlensäure.

In 100 Th.:

			At.		berechnet
Kohlenstoff	81,9	—	18	—	82,1
Wasserstoff	6,0	—	6	—	5,9
Sauerstoff	12,1	—	2	—	12,0
	100,0				100,0.

Man ersieht hieraus, dafs dieser Körper genau die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs besitzt; auch besitzt er alle Reactionen eines solchen. So verwandelt er sich beim Erhitzen mit Kalihydrat, unter Wasserstoffentwickelung, in zimmtsaures Kali. Ich habe die bei dieser Reaction gebildete Säure analysirt und dafür die Zusammensetzung der Zimmtsäure gefunden.

Mit Chlor behandelt liefert das Metacinnamein ein Pro-

Digitized by Google

dukt, welches alle Eigenschaften eines Chlorcinnamyls zu besitzen scheint; ich würde keinen Augenblick gezögert haben, dem Metacinnamein den Namen Cinnamylwasserstoff zu geben, wenn ich mir hätte davon hinreichend verschaffen können, um die Chlorverbindung zu analysiren. Dieser Körper, den aufserdem nicht alle Balsame enthalten, ist sehr schwierig darzustellen.

Nachdem wir die in den Balsamen fertig gebildet vorhandenen Körper betrachtet haben, mufs ich nothwendig zur Ausmittelung der Rolle übergehen, welche sie bei der Bildung der Balsame spielen müssen. Es ist nun zuvörderst evident, dafs die für Benzoesäure gehaltene Säure, nur Zimmtsäure seyn konnte. Ich habe in der That die in dem Perubalsam präexistirende Säure ausgezogen und nach dem Umkrystallisiren analysirt.

0,201 gaben 0,107 Wasser und 0,532 Kohlensäure.

In 100 Th.:

Kohlenstoff	73,1
Wasserstoff	5,9
Sauerstoff	21,0.

Zur Beseitigung aller Zweifel über die Präexistenz der Zimmtsäure in dem Perubalsam, will ich noch anführen, dafs mir Hr. Robiquet eine Probe schöner Krystalle zu meiner Verfügung gestellt hat, welche sich aus Perubalsam langsam abgesetzt hatten. Ich habe sie analysirt, und auch dafür die Zusammensetzung der Zimmtsäure gefunden.

Ich habe erwähnt, dafs man in dem Perubalsam oft einen Körper findet, der die Zusammensetzung des Cinnamylwasserstoffs hat; dieser geht nun, durch seine Oxydation an der Luft, in Zimmtsäure über, genau so, wie sich Benzoylwasserstoff bei Luftzutritt in Benzoesäure verwandelt.

Man begreift nun, woher es kommt, dafs gewisse Balsame kein Metacinnamein enthalten; es hat sich dieses letztere,

Digitized by Google

unter Einfluſs des Sauerstoffs der Luft völlig in Zimmtsäure umgewandelt.

Was die Bildung des harzartigen Theils der Balsame betrifft, so weiſs man, daſs er sich von Tag zu Tag vermehrt, bis sie öfters ganz fest werden.

Ich habe dieses Harz aus einem Perubalsam, der längere Zeit der Luft ausgesetzt war, dargestellt und analysirt.

0,200 gaben 0,125 Wasser und 0,521 Kohlensäure.

In 100 Th.:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	71,82	— 54	— 72,4
Wasserstoff	6,78	— 60	— 6,5
Sauerstoff	21,40	— 12	— 21,1
	100,00		100,0.

Es ergibt sich hieraus, daſs dieses Harz dieselbe Zusammensetzung hat, wie das aus dem Cinnamein, durch Behandlung mit Schwefelsäure, unter Aufnahme von Wasser, gebildete. Es lieſse sich also, nach diesem Versuch vermuthen, daſs das Cinnamein sich, unter Aneignung der Elemente des Wassers, in Harz verwandelte. Es ist aber hier hervorzuheben, daſs die Bildung des harzartigen Antheils nicht unmittelbar und auf einmal vor sich geht, sondern sie durchschreitet intermediäre Zustände, in welchen das Harz noch klebrig ist; und wenn man ein Harz untersuchen will, welches seine letzte Stufe der Veränderung noch nicht erreicht hat, so hat man es nothwendig mit einem Gemenge zu thun von einem Antheil, der vollständig verharzt ist, mit einem anderen, der es noch nicht ist. Ich habe gefunden, daſs in diesem Falle das, noch nicht ganz ausgebildete Harz in seiner Zusammensetzung von dem anderen sich nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet.

Diese Beobachtungen erklären, wie ich glaube, woher es kommt, daſs Hr. Unverdorben auf so sinnreichen Wegen die

Digitized by Google

verschiedenen Harze isolirt hat. Der harzartige Antheil bildet sich indessen in gewissen Balsamen, wie z. B. in dem Tolubalsam, sehr rasch, während die Verharzung in dem Perubalsam sehr langsam und kaum merklich ist; es ist gewifs, dafs es in den organisirten Körpern oft Substanzen gibt, welche mehr oder weniger rasche Modificationen bedingen, und die wir nicht immer auffinden können.

Tolubalsam.

Dieser Balsam kommt bekanntlich im Handel in verschiedenem Zustande vor; bald ist er klebrig, bald ist er im Gegentheil fast so fest als Benzoe; behandelt man den noch klebrigen Balsam mit einer verdünnten Auflösung von Kali, so löst sich das Harz und die Säure, welche in dem Balsam präexistiren, auf, und man erhält alsdann eine gewisse Quantität einer flüssigen Materie, von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Cinnameins und das sich gleichfalls bei Einwirkung von Kali in zimmtsaures Kali umwandelt.

Die in dem Tolubalsam fertig gebildete Säure, nach dem schon erwähnten Verfahren gereinigt, gab bei der Analyse folgende Zahlenresultate:

0,274 gaben 0,138 Wasser und 0,728 Kohlensäure.

In 100 Th. gibt diefs:

Kohlenstoff	73,4
Wasserstoff	5,5
Sauerstoff	21,1
	100,0.

Es ist diese Säure also wieder Zimmtsäure. Der harzartige Antheil besafs alle Eigenschaften des Perubalsamharzes, er färbte sich mit Schwefelsäure, was ganz characteristisch ist, sehr schön roth und aus seiner Analyse ergibt sich endlich, dafs es derselbe Körper ist, nur in vollkommenerer Ausbildung, d. h. er enthält mehr Wasserstoff und Sauerstoff in dem

Digitized by Google

Verhältnifs, wo sie Wasser bilden. Diefs war übrigens ein nicht unerwartetes analytisches Resultat, denn das Tolubalsamharz war viel weniger schmelzbar, als das aus dem Perubalsam. Es gaben nämlich:

0,274 Harz 0,153 Wasser und 0,703 Kohlensäure.

In 100 Th. hat man also:

Kohlenstoff	70,8
Wasserstoff	6,1
Sauerstoff	23,1
	100,0.

Es scheint mir hiernach erwiesen, dafs der Tolubalsam dieselben Bestandtheile enthält, wie der Perubalsam, da ich darin dasselbe Harz, dieselbe Säure und dieselbe flüssige Materie (Cinnamein) wieder gefunden habe. Beide Balsame unterscheiden sich also nur durch ihre Ausbildungsstufe und besonders auch durch die Leichtigkeit, mit welcher der Tolubalsam sich verharzt, was beim Perubalsam viel langsamer von Statten geht.

Es ist diese Thatsache nicht ohne Beispiel; man weifs, dafs sich gewisse vegetabilische Oele mit grofser Leichtigkeit verharzen, während andere dagegen sehr lange flüssig bleiben und es schreibt ihnen die chemische Analyse dieselbe Zusammensetzung zu; die Producte ihrer Verseifung, wobei dieselben Körper entstehen, führen auf die Vermuthung, dafs diese Oele auf dieselbe Weise zusammengesetzt sind; auch in diesem Fall mufs, wie in dem Balsam, etwas vorhanden seyn, was eine raschere oder langsamere Veränderung bedingt.

Bei der Untersuchung der Balsame, welche, wie die Benzoe, Benzoesäure enthalten, fehlte mir ein, dem Perubalsam entsprechender, primitiver Balsam. Die Benzoe mufs als ein Balsam betrachtet werden, der seine vollkommene Ausbildung erreicht hat.

Digitized by Google

Ich habe das nach dem Verfahren von Unverdorben gereinigte Benzoeharz analysirt und folgende Zusammensezzung gefunden:

0,201 gaben 0,119 Wasser und 0,518 Kohlensäure.

Diefs entspricht in 100 Th.:

Kohlenstoff	71,2
Wasserstoff	6,5
Sauerstoff	22,3
	100,0.

Man sieht, dafs dieses Harz nahe dieselbe Zusammensezzung hat, wie das Peru- und Tolu-Balsamharz. Man begreift wohl, dafs bei der Analyse solcher Körper nur eine gewisse Annäherung zu erwarten ist; denn diese Substanzen lassen sich, da sie nicht krystallisirbar sind, nur schwierig rein darstellen.

Die angeführte Analyse läfst gleichwohl vermuthen, dafs der harzartige Antheil in allen Balsamen derselbe ist. Man müfste, zur völligen Untersuchung der Balsame, diesen Körper für sich darstellen, der in der Benzoe die Benzoesäure liefert, aber hierzu hätte man Benzoe nöthig, die noch nicht fest geworden ist.

Bisweilen findet man in gewissen Sorten Benzoe eine riechende ölartige Materie, welche das Radikal der Benzoesäure zu enthalten scheint, denn sie verwandelt sich, bei Behandlung mit Chlor, in Chlorbenzoyl; wahrscheinlich entsteht aus ihr die Benzoesäure der Balsame. Die geringe mir davon zu Gebot stehende Menge erlaubte mir keine weitere Untersuchung. Ich hoffe sie in der Vanille zu finden, die bekanntlich unter gewissen Bedingungen Krystalle von Benzoesäure liefert.

(Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LXX. S. 150).

Digitized by Google

Weitere Untersuchungen über den Perubalsam*);

von Dr. *Philipp Plantamour.*

Ich werde des Zusammenhangs wegen in wenigen Worten erst einiges anführen, was in der frühern Abhandlung schon erwähnt worden ist, und sich unmittelbar dem nun Hinzugekommenen anschliefst.

Man hat sich schon früher überzeugen können, dafs ich in einigen Punkten zu denselben Resultaten gekommen bin als die die Herr Fremy bekannt gemacht hat.

Die Analysen, die ich über das Perubalsam-Oel, was ich mit Herrn Fremy *Cinnamein* nennen will, anstellte, haben mich zu einer etwas verschiedenen Formel geführt. Ich habe das Cinnamein sowohl für sich als auch die Produkte der Destillation, die zu verschiedenen Perioden übergingen, analysirt und habe sie alle von einerlei Zusammensetzung gefunden.

Die Formel des Cinnameins nach diesen Analysen ist $C_{16} H_{14} O_2$ und seine procentische Zusammensetzung 80,97 Kohlenstoff, 5,78 Wasserstoff und 13,5 Sauerstoff.

Es verdient dabei bemerkt zu werden, dafs das Cinnamein, das zu diesen Analysen gedient, auf eine andere Art dargestellt worden ist, als das des Herrn Fremy. Der Perubalsam wurde direkt mit einer wässrigen Kalilösung verseift, die Seife in Wasser gelöst, wobei sich das von Harz und andern fremden Materien verunreinigte Cinnamein als eine ölige Schichte auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte. Es wurde mit Wasser, sodann mit Alkohol ausgewaschen, bis es endlich eine hellgelbe in's röthliche fallende Farbe annahm,

*) Die erste Abhandlung siehe Annal. d. Pharm. Bd. XXVII. S. 329.

Digitized by Google

und beim Vermischen mit Alkohol und Abdampfen desselben im Wasserbade kein Harz an den Wänden der Schaale mehr zurückliefs.

Das auf diese Weise rein erhaltene Cinnamein hat mir niemals Metacinnamein geliefert, obgleich ich es zwischen 0° und — 12° allen Kälte-Graden ausgesetzt habe; Krystalle setzten sich keine ab. Herr Fremy erwähnt übrigens, dafs nicht jeder Perubalsam Metacinnamein enthalte, und dafs es ihm selbst auch zuweilen begegnet sey, keins zu erhalten.

Wenn man Cinnamein für sich erhitzt, fängt es vor 300° an zu sieden, aber wenn die Temperatur auf 305° gestiegen ist, so bleibt sie constant.

Die Zimmtsäure und das Peruvin wurden auch auf eine Art dargestellt, die von der, die Herr Fremy befolgte, etwas abweicht.

Bringt man Cinnamein in Berührung mit einer concentrirten Kalilösung in Alkohol, so erstarrt das Ganze zu einer weichen, gelben, sehr wohlriechenden Seife. Diese Seife in Wasser gelöst, scheidet auf ihrer Oberfläche eine ölartige Schichte ab, die von dem übrigen Theil der Flüssigkeit durch Destillation getrennt wurde. Bei der Destillation geht zuerst ein wasserklares, aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes öliges Liquidum, das schwerer ist als Wasser, über. Fährt man mit der Destillation fort, indem man auf den trocknen Rückstand reines Wasser gieſst, so kommt endlich ein Zeitpunkt, wo dieses Liquidum aufhört überzugehen und ersetzt ist durch ein anderes, was ebenfalls eine ölige Beschaffenheit besitzt, aber das leichter ist wie Wasser, das hellgelb gefärbt ist, und nicht diesen angenehmen aromatischen Geruch hat. Diese Flüssigkeit erhält man in gröſserer Menge, wenn man den Rückstand in der Retorte mit Wasser übergieſst, und die Oelschichte, die sich absondert, mit der Pipette entfernt, und für sich rectificirt. Da der Siedpunkt dieser Flüssigkeit ziemlich hoch ist,

Digitized by Google

so geht sonst alles Wasser über und der Rückstand wird trokken und zersetzt sich ehe es überdestillirt.

Dieses letztere Oel ist das von Hrn. Fremy sogenannte *Peruvin;* die Analyse dieses Oels stimmt mit der des Herrn Fremy überein, die Formel C_{18} H_{24} O_2 ist die nämliche. Das zuerst übergegangene schwere wasserklare Oel wurde von dem Wasser abgegossen, sodann destillirt, über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen, wieder destillirt und analysirt.

I. 0,529 Gr. gaben 0,538 Wasser und 1,4675 Kohlensäure.
II. 0,5496 Gr. „ 0,566 „ „ 1,5085 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.		Atome		berechnet
Kohlenstoff . .	76,703	—	75,87	—	22	—	75,362
Wasserstoff . .	7,518	—	7,39	—	24	—	6,707
Sauerstoff . .	15,779	—	16,74	—	4	—	17,931
	100,000	—	100,00				100,000.

Die Formel C_{22} H_{24} O_4, die sich aus diesen Resultaten ergibt, ist die des zimmtsauren Aethyloxyds.

1 At. Zimmtsäure	C_{18}	H_{14}	O_3
1 — Aethyloxyd	C_4	H_{10}	O
1 At. zimmtsaures Aethyloxyd	C_{22}	H_{24}	O_4.

Die Entstehung dieses Körpers, der zunächst auf dieser indirecten und merkwürdigen Art erhalten wurde, ist noch nicht erklärt.

Die Elemente, die durch ihre Vereinigung Zimmtäther bilden, sind in der Retorte vorhanden, aber die starke Säure, Schwefelsäure zum Beispiel, die bis jetzt unter ähnlichen Umständen unumgänglich nöthig war zur Darstellung der Aethyloxydsalze fehlt hierbei gänzlich, und damit der Schlüssel zur Erklärung des Prozesses, dem das zimmtsaure Aethyloxyd bei dieser Zersetzung seine Entstehung verdankt. Es wäre gegen alle Gesetze anzunehmen, dafs dieser Aether in

Digitized by Google

dem Cinnamein fertig gebildet ist und von dem Kali abgeschieden wird, in diesem Falle sollte Herr Fremy diesen Körper ohne Anwendung des Alkohols auch erhalten haben; wenn man aber annimmt, dafs er erst gebildet wird, so scheint es den bekannten Erfahrungen über die Aethyloxydsalze ebenso entgegen zu stehen, da er unter den nämlichen Umständen entsteht, als er wieder zerlegt wird, ich meine bei Gegenwart von Kali.

Das, auf die angegebene Art erhaltene, zimmtsaure Aethyloxyd ist dem äufseren Ansehen und dem Geruch nach kaum von dem benzoesauren zu unterscheiden. Mit Kalihydrat erhitzt zerlegt es sich in Alkohol und Zimmtsäure, die mit dem Kali in Verbindung bleibt. Es ist bei dieser Zersetzung ziemlich viel Hitze nöthig, das heifst die Flüssigkeit mufs mit dem Kali bis zur Trockne erhitzt werden, alsdann lassen sich die Alkoholdämpfe anzünden und der Rückstand liefert in Wasser gelöst und mit einer Säure behandelt einen weifsen Niederschlag von Zimmtsäure, der blättrig krystallinisch ist, wenn er aus der warmen Auflösung gefällt wird. Das zimmtsaure Aethyloxyd siedet bei 205°.

Wenn man den von der Destillation in der Retorte zurückgebliebenen Rückstand in Wasser löst, und mit einer starken Säure, Salzsäure z. B., behandelt, so fällt ein dicker Niederschlag zu Boden, der die ganze Flüssigkeit zu einem weichen Brei gestehen macht, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, um das Chlorkalium zu entfernen, sodann in kochendem Wasser gelöst; nach dem Erkalten füllt sich die ganze Flüssigkeit mit grofsen, perlmutterglänzenden Blättern, die man durch neue Krystallisationen vollkommen rein erhält. Dieser Körper ist die reine Zimmtsäure, deren Analyse so wie die ihres Silbersalzes ich schon früher abgehandelt habe.

Digitized by Google

Aus Alkohol krystallisirt die Zimmtsäure in grofsen, sechsseitigen Prismen, deren spitze Kanten durch zwei Flächen modifizirt sind und die in einer vierflächigen Zuspitzung auslaufen. Sie schmilzt bei 129° C. und kocht bei 290° C., wo sie unverändert überdestillirt.

Wenn man die erste Mutterlauge, aus welcher die Zimmtsäure herauskrystallisirt ist, eindampft, so erhält man nach dem Erkalten ein Gemenge blättriger und Blumenkohl ähnlicher Krystalle. Scheidet man diese Krystalle von der Flüssigkeit und fährt man fort einzudampfen, so erhält man blos blumenkohlähnliche Vegetationen nach dem Erkalten. Dieser Körper ist eine neue Säure, die der Benzoesäure aufserordentlich nahe ist ihrer Zusammensetzung nach, da sie blofs ein At. Kohlenstoff mehr enthält wie die letztere. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von der Benzoesäure, indem sie bei 105° schon schmilzt und bei 250° kocht, die Benzoesäure schmilzt bei 120° und kocht bei 139°. Diese neue Säure, die in dem Folgenden mit dem Namen *Kohlenbenzoesäure* bezeichnet wird, sublimirt bei einer Temperatur, die ihren Schmelzpunkt wenig übersteigt, in glanzlosen Körnern, die sich in einer blumenkohlähnlichen Form gruppiren. Man weifs dagegen, dafs die Benzoesäure in langen, perlmutterglänzenden Nadeln sublimirt. Sie backt zusammen, wenn man sie bis 100° erhitzt, und ist etwas löslicher in Wasser als die Benzoesäure; in Alkohol und Aether ist sie sehr löslich.

Alle kohlenbenzoesauren Salze, die ich dargestellt habe, krystallisirten in warzenförmigen, blumenkohlähnlichen Vegetationen, bis auf das Silbersalz, das beim Erwärmen und Abdampfen sich schwärzte.

Man erhält diese Säure sehr rein und leicht, indem man den Niederschlag, der aus dem Gemenge von Zimmtsäure und Kohlenbenzoesäure besteht, der Sublimation bei einer nicht zu hohen Temperatur (120° — 150°) aussetzt. Die

Digitized by Google

Zimmtsäure, die nur bei einer viel höheren Temperatur flüchtig ist, bleibt vollkommen zurück.

Die Analyse der Kohlenbenzoesäure ist früher schon angegeben worden, sie besteht aus:

		berechnet	gefunden
15 At. Kohlenstoff . .	1146,525	— 70,71	— 70,371
12 — Wasserstoff . .	74,877	— 4,62	— 5,175
4 — Sauerstoff . . .	400,000	— 24,67	— 24,454
1 At. kryst. Kohlenbenzoes.	1621,402	— 100,00	— 100,000.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure, so wie sie in dem Silber-, Blei- und Barytsalz vorkommt, ist 1508,922.

Das kohlenbenzoesaure Silberoxyd erhält man durch Fällung des kohlenbenzoesauren Ammoniaks durch neutrales salpetersaures Silberoxyd. Der bei 100° getrocknete flockige Niederschlag wurde in einer Porzellanschale geglüht.

0,446 Gr. gaben 0,2022 metallisches Silber = 45,336 pCt.
0,345 „ „ 0,157 „ „ = 45,50 „
0,466 „ „ 0,213 „ „ = 45,70 „

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 1) 0,260 Gr. Salz 0,058 Wasser und 0,356 Kohlensäure. 2) 0,4162 Gr. Salz lieferten 0,089 Wasser und 0,571 Kohlensäure.

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	At.	berechnet
Kohlenstoff . .	37,854	— 37,93	— 15	— 38,46
Wasserstoff . .	2,478	— 2,37	— 10	— 2,09
Silber	45,336	— 45,70	— 1	— 45,34
Sauerstoff . . .	14,332	— 14,00	— 4	— 14,11
	100,000	— 100,00		100,00.

Die Formel des kohlenbenzoesauren Silberoxyds ist also C_{15}, H_{10} O_3, AgO.

Vergleichungsweise sind mit dem kohlenbenzoesauren Kalk und Baryt auch die benzoesauren analysirt worden.

Beide Reihen Salze wurden erhalten, indem man in der Hitze die sublimirten Säuren in Kalkmilch oder in Barytwasser löste. Die gereinigten Krystalle wurden bei 100° getrocknet.

Digitized by Google

Unter andern Analysen gaben 0,374 Gr. kohlenbenzoesaurer Kalk in einer Platinschale geglüht 0,1255 kohlensauren Kalk, was 18,868 pCt. Kalk entspricht.

0,385 Gr. kohlenbenzoesaurer Kalk mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,1342 Wasser und 0,807 Kohlensäure. Diefs entspricht:

		At.	berechnet
Kohlenstoff	57,956	15	57,980
Wasserstoff	3,866	12	3,786
Kalk	18,868	1	18,004
Sauerstoff	19,310	4	20,230
	100,000		100,000.

Seine Formel ist demnach C_{15} H_{10} O_3, $CaO + H_2O$.

Der benzoesaure Kalk, der zur Analyse verwendet wurde, war in langen, dicken, sehr glänzenden Nadeln krystallisirt.

Bei 100° getrocknet enthält er noch zwei Atome Wasser.

0,517 Gr. in einer Platinschale geglüht, lieferten 0,163 kohlensauren Kalk, was 17,731 pCt. Kalk entspricht.

0,4902 Gr. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,179 Wasser and 0,932 Kohlensäure; diefs entspricht in 100 Theilen:

		At.	bereehnet
Kohlenstoff	52,563	14	52,65
Wasserstoff	4,056	14	4,33
Kalk	17,731	1	17,68
Sauerstoff	25,650	5	25,34
	100,000		100,00.

Die Formel des benzoesauren Kalks ist demnach C_{13} H_{10} O_3, $CaO + 2\ H_2O$.

Der kohlenbenzoesaure Baryt krystallisirt in warzenförmigen, undurchsichtigen Kügelchen; 0,097 Gr. des Salzes hinterliefsen nach dem Glühen in der Platinschale 0,0501 kohlensauren Baryt, was 40,065 pCt. Baryt entspricht.

0,4983 Gr. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,775 Kohlensäure und 0,133 Wasser, folglich in 100 Theilen:

Digitized by Google

			At.		berechnet
Kohlenstoff	46,196	—	15	—	46,49
Wasserstoff	2,965	—	10	—	2,53
Baryt	40,071	—	1	—	38,41
Sauerstoff	10,768	—	3	—	12,57
	100,000				100,00.

Seine Formel ist also C_{15} H_{10} O_3, BaO.

Der benzoesaure Baryt krystallisirt in grofsen, durchsichtigen rhombischen Tafeln, die bei 100° ihre Durchsichtigkeit verlieren.

0,496 Gr. dieses Salzes gaben nach dem Glühen in einer Platinschale 0,269 Gr. kohlensauren Baryt, was 42,074 pCt. Baryt entspricht. Die Formel, die sich aus der Analyse mit Kupferoxyd ergibt, ist C_{14} H_{10} O_3, BaO + H_2 O.

Das kohlenbenzoesaure Bleioxyd krystallisirt auch in warzenförmigen Auswüchsen, die bei 100° getrocknet zusammenbacken und eine wachsartige Beschaffenheit annehmen.

Das benzoesaure Bleioxyd dagegen krystallisirt in der reinen Benzoesäure sehr ähnlich perlmutterglänzenden Blättern.

0,729 Gr. kohlenbenzoesaures Bleioxyd lieferte nach dem Glühen 0,1242 metallisches Blei und 0,2192 Bleioxyd, mithin im Ganzen 48,29 pCt. Bleioxyd.

0,547 Gr. des Salzes mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,1134 Wasser und 0,778 Kohlensäure; diefs entspricht in 100 Th.:

			At.		berechnet
Kohlenstoff	39,31	—	15	—	39,48
Wasserstoff	2,29	—	10	—	2,14
Bleioxyd	48,29	—	1	—	48,03
Sauerstoff	10,11	—	3	—	10,35
	100,00				100,00.

Seine Formel ist demnach C_{15} H_{10} O_3, PbO.

In seiner Abhandlung über das Zimmtöl*) sagt Dumas

*) Annal. d. Pharm. Bd. XIV. S. 50.

Digitized by Google

unter anderem, dafs sich die Zimmtsäure durch Salpetersäure in Benzoylwasserstoff und Benzoesäure verwandelt.

Ich wiederholte diesen Versuch zu verschiedenen Malen, sowohl mit verdünnter, als mit concentrirter Salpetersäure, ohne dafs es mir gelungen ist, Benzoesäure zu erhalten. Ich erhielt Benzoylwasserstoff, der sich deutlich durch seinen Geruch und die Fähigkeit durch Oxydation an der Luft in Benzoesäure überzugehen, zu erkennen gab, und eine neue, an Sauerstoff sehr reiche Säure, mit deren Benennung ich noch warten will, bis ich sie genauer untersucht habe und überzeugt seyn werde, dafs sie sich keiner bis jetzt bekannten anreihen läfst.

Die Säure, die man erhält, ist meistens mit einem gelben Farbstoff verunreinigt, den man aber durch mehrmalige Umkrystallisation entfernen kann.

I. 0,424 Gr. der bei 100° getr. Säure lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1165 Wasser und 0,778 Kohlensäure.

II. 0,4098 Gr. lieferten 0,114 Wasser u. 0,756 Kohlensäure.

III. 0,393 „ „ 0,108 „ 0,722 „

Diefs entspricht in 100 Theilen:

	I.		II.		III.		At.		berechnet
Kohlenstoff	50,739	—	50,988	—	50,794	—	13	—	50,799
Wasserstoff	3,052	—	3,088	—	3,053	—	10	—	3,189
Sauerstoff .	46,209	—	45,924	—	46,153	—	9	—	46,012
	100,000		100,000		100,000				100,000.

Es blieb mir noch etwas von der Säure übrig, das ich dazu benutzte, um das Silbersalz darzustellen. Es ist ein weifser voluminöser Niederschlag, der bei dem Trocknen sehr eingeht. 0,4136 Gr. des Salzes gaben 0,170 Gr. metall. Silber = 41,102 p. c.

0,428 „ „ „ „ 0,1740 „ „ „ = 40,654 „

Ich hatte leider nicht genug, um die Verbrennung mit Kupferoxyd vorzunehmen, und behalte mir diese Säure, so wie ihre anderen Salze noch näher zu untersuchen vor.

Digitized by Google

Ueber die Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, C_2Cl_2 und CCl_2;

von *V. Regnault.*

Chlorkohlenstoff CCl_2.

Ich bereitete diesen Chlorkohlenstoff nach dem Verfahren von Faraday, indem ich das Chlorid C_4Cl_{12} dampfförmig durch eine mit Glasstücken gefüllte und rothglühende Glasröhre streichen liefs. Es wird hierbei eine grofse Menge Kohle frei und es verdichtet sich eine durch aufgelöstes Chlor gelb gefärbte Flüssigkeit, welche den Chlorkohlenstoff CCl_2 darstellt. Diese Flüssigkeit ist bei weitem noch nicht rein; sie enthält viel Kohlenstoffchlorid in Auflösung, welches in der Hitze nicht zersetzt wurde, oder welches sich in den kälteren Theilen des Apparates wieder erzeugt hatte. Einen Theil dieses Chlorids zersetzt man, wenn man die Materie von neuem durch eine erhitzte Röhre treibt; vollständig läfst es sich aber hierdurch nicht entfernen. Die Flüssigkeit wird nun, zur Absorption des freien Chlors mit Quecksilber geschüttelt, dann unter vermindertem Druck und bei einer so niedrigen Temperatur als möglich destillirt. Sammelt man die bei der Destillation zuerst übergehende Hälfte auf, so erhält man den Chlorkohlenstoff CCl_2, gemengt noch mit einer sehr kleinen Quantität Chlorid, von welchem er durch erneute Destillationen nicht befreit werden kann.

0,900 dieses so gereinigten Produktes gaben 0,002 Wasser und 0,454 Kohlensäure; diefs entspricht, das Chlor als Verlust berechnet:

		berechnet	gefunden
1 At. Kohlenstoff	76,44	— 14,72	— 13,95
2 — Chlor	442,65	— 85,28	— 86,05
	519,09	— 100,00	— 100,00.

Digitized by Google

Der Verlust an Kohlenstoff rührt von der Gegenwart des Chlorids her.

Nach Faraday kommt der Chlorkohlenstoff $C Cl_2$ bei 77° ins Sieden. Die von mir erhaltenen Produkte fingen niemals, bei gew. Druck, vor 120° zu sieden an.

Obschon die analysirte Flüssigkeit nicht chemisch rein war, so habe ich sie doch zur Bestimmung der Dampfdichte angewandt, welchen es, selbst nur annäherungsweise, wichtig war zu kennen. Diese Bestimmung wurde nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren ausgeführt, welches in solchen Fällen allein anwendbar ist. Die Resultate sind:

Gewicht der Materie	0,923
Volum des Dampfes	202 C. C.
Temperatur	160°
Barometer	759 Millim.
Quecksilberstand (höher)	31 Millim.
Gewicht des Liters Dampf	7,559 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes = ...	5,82.

Diefs entspricht der Zusammensetzung in Volumen:

4 Vol. Kohlenstoffdampf	3,37116
8 — Chlor	19,52264
	22,89380

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{22{,}89380}{4} = 5{,}724.$$

Die Formel der Verbindung ist also $C_4 Cl_8$. Sie gehört der Reihe des Aldehydenchlorürs an, in welchem der Wasserstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt ist.

Das Kohlenstoffchlorid, $C_4 Cl_{12}$, besteht aus:

1 Vol. Chlorür, $C_4 Cl_8$	5,724
1 — Chlor	2,440
Dichtigkeit des Chlorids, $C_4 Cl_8 Cl_4$ =	8,164.

Digitized by Google

Chlorkohlenstoff, C_2 Cl_2.

Diese Verbindung wurde von Julin d'Abo zufällig, bei einer Destillation der Salpetersäure entdeckt. Faraday und Phillips, die das Produkt von Julin analysirten, suchten vergebens es wieder zu erhalten. Man stellt es dar, indem man das flüssige Chlorür, C_4 Cl_8, mehreremal nacheinander durch eine stark rothglühende Röhre treibt; in den kälteren Theilen der Röhre condensirt sich eine Substanz in seidenartigen, sehr feinen Nadeln, die man mit Aether wegnimmt. Durch eine zweite Sublimation erhält man sie rein.

0,223 dieser Substanz gaben, nach der Zersetzung mit Aetzkalk, 0,668 Chlorsilber = 73,89 pCt. Chlor.

Der Chlorkohlenstoff, C Cl, besteht also aus:

		berechnet
1 At. Kohlenstoff . .	76,44	— 25,67
1 — Chlor	221,32	— 74,33
	297,76	— 100,00.

Das Kohlenstoffchlorid siedet bei einer hohen Temperatur und ist bei gew. Temperatur fast geruchlos.

Der zur Umwandlung der Verbindung C_4 Cl_8 in Protochlorür geeignete Hitzgrad ist schwierig zu treffen; erhitzt man zu stark, so ist die Zersetzung vollkommen und es setzt sich Kohle ab.

(Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LXX. S. 104).

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des in dem Roheisen und den Stahlsorten enthaltenen Kohlenstoffs;

von *Demselben.*

Die Bestimmung des in dem Gufseisen enthaltenen Kohlenstoffs geht nach dem folgenden Verfahren sehr leicht und

Digitized by Google

mit grofser Genauigkeit: Man nimmt 5 Grm. Gufseisen, das, wenn es weich ist gefeilt, oder wenn es spröde ist in einem Mörser pulverisirt wird, und mischt sie mit 60 oder 80 Gr. vorher völlig geschmolzenem chromsaurem Bleioxyd. Ohngefähr $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ dieser Mischung setzt man auf die Seite und mischt den Rest mit 5 Gr. chlorsaurem Kali, welche nahe die zur Umwandlung des Eisens in Oxyd nothwendige Sauerstoffmenge enthalten; letztere Mischung bringt man in eine Glasröhre, welche denjenigen ähnlich ist, wie man sie zu organischen Analysen anwendet, die aber viel kürzer seyn kann, und oben darauf die Mengung des Roheisens mit chromsaurem Kali, welche man bei Seite gethan hatte. Endlich verbindet man mit der Röhre den gewöhnlichen Liebig'schen Apparat zur Analyse organischer Materien. Man erhitzt den Theil der Röhre, welcher das Gemenge ohne chlorsaures Salz enthält, und wenn er glüht, so erhitzt man den andern, indem man mit dem Feuer in dem Maafse weiter rückt, als die Gasentwickelung sich verlangsamt. Auf diese Art verbrennt das Roheisen zuerst vollständig durch den Sauerstoff des chlorsauren Salzes und nur eine sehr kleine Menge dieses Gases geht aus der Röhre. Wenn endlich die Temperatur höher wird, so wird die Verbrennung durch das chromsaure Bleioxyd vollendet, das, indem es schmilzt, die letzten Antheile des Roheisens oxydirt.

Man thut gut, die Röhre in ein Kupferblech einzuwikkeln, weil man gegen Ende ziemlich stark erhitzen mufs, um das chromsaure Salz völlig zu schmelzen.

Die Oxydation des Roheisens ist vollkommen. Man kann sich davon überzeugen, wenn man nach der Verbrennung die in der Röhre enthaltene Masse zerreibt; man findet darunter nicht ein Theilchen, welches von dem Magnet angezogen wird. Die Analyse geht übrigens so leicht, dafs man zu ihrer völligen Ausführung weniger als eine halbe Stunde braucht.

Digitized by Google

Man kann die vollkommene Uebereinstimmung in den Resultaten aus den 3 folgenden Analysen beurtheilen, die mit einem und demselben heifs geblasenen Roheisen angestellt wurden:

I. 5 Gr. gaben 0,582 Kohlensäure.
II. 5 Gr. „ 0,585 „
III. 5 Gr. „ 0,588 „

also	I.	II.	III.
Kohlenstoff	3,22 —	3,23 —	3,25.

Wenn das Roheisen Schwefel enthält, so entwickelt sich keine Spur schwefliger Säure; der Schwefel bleibt vollständig als schwefelsaures Bleioxyd in der Röhre zurück. Ich habe mich davon durch eine Verbrennung von Schwefeleisen überzeugt.

Mit chromsaurem Bleioxyd allein erhält man nicht allen Kohlenstoff; das chromsaure Salz wird, indem es viel Sauerstoff verliert, weniger schmelzbar, und die Oxydation erstreckt sich nur schwierig bis in den Mittelpunkt der etwas dicken Roheisenkörner.

(Annal. de Chim. et de Phys. Bd. LXX. S. 107).

Zweite Abtheilung.

Miscellen.

Ueber die Ausdehnung der Oele;

von *M. F. Preifser*, Prof. der Chemie und Physik an der Normalschule zu Rouen.

Unter den Flüssigkeiten dehnen sich die Oele am meisten durch die Wärme aus. Der Ausdehnungscoefficient ist bis

Digitized by Google

jetzt nur für das Olivenöl und Leinöl gesucht worden, wobei man fand, dafs 12 Maafs bei 0° gleich sind 13 Maafs bei 100°; dafs also der Ausdehnungscoefficient $\frac{1}{1200}$ ist.

Die Volumvermehrung der Oele ist demnach sehr grofs und beträgt beinahe das Doppelte von dem des Wassers. Daraus folgt, dafs ein Volumen Oel nicht gleich ist im Sommer und im Winter. Es verändert sich jeden Monat, jeden Tag und ist beträchtlich, wenn es sich um grofse Quantitäten handelt.

Wer z. B. im Sommer bei einer Temp. von 15—20° Oel kaufte, würde einen sehr fühlbaren Unterschied im Volumen desselben finden, wenn er es im Winter wieder verkaufen wollte und umgekehrt. Ebendefswegen würde es auch unvorsichtig seyn, Oelfässer im Winter vollständig anzufüllen und sie während des Sommers sich selbst zu überlassen.

In Folge einer Streitigkeit, welche wegen dieser Volumvermehrung der Oele während des Sommers im Magazin eines Oelhändlers zwischen diesem und der Douane entstand, und wobei man Hrn. Preifsers Rath einholte, sah sich dieser veranlafst, den Ausdehnungs-Coefficienten einiger Oele zu bestimmen. Diefs läfst sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Das Verfahren von Dulong und Petit für diese Art von Bestimmungen ist das vollkommenste. Man bedient sich nach diesem einer am einen Ende geschlossenen, am andern in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre, welche man mit der Flüssigkeit anfüllt, deren Ausdehnungs-Coefficient bestimmt werden soll, und wägt genau. Während des Versuchs mufs die Röhre und Flüssigkeit eine Temp. von 0° haben, welches man dadurch bewirkt, dafs man sie in ein Gefäfs mit zerstofsenem schmelzendem Eis setzt. Dieses Gefäfs bringt man alsdann auf einen Ofen und erhitzt bis zum Kochpunkt des Wassers.

Dabei tritt ein der Volumvermehrung entsprechender Theil der Flüssigkeit aus der Röhre heraus und man findet

Digitized by Google

bei einer zweiten Wägung aus dem Gewichtsverlust den gesuchten Ausdehnungs-Coefficienten.

Diese Methode wird genau, wenn man die Ausdehnung des Glases, welche $\frac{1}{387}$ beträgt, mit in Rechnung bringt. Eine einfachere Methode, welche hinlänglich genaue Resultate liefert, besteht darin, dafs man in eine, genau in 100 Theile eingetheilte, Barometerröhre eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Flüssigkeiten bringt, sie alsdann in schmelzendes Eis setzt und genau das Volumen der Flüssigkeit bemerkt. Bringt man die Röhre hierauf in kochendes Wasser, so findet man aus der Volumvermehrung die Zunahme von 0° bis 100°.

Herr Preifser hat sich nach diesen beiden Methoden überzeugt, dafs der bisher angenommene Ausdehnungs-Coefficient des Olivenöls und des Leinöls richtig ist.

Für den Wallfischthran fand er durch wiederholte Versuche den Coefficienten = $\frac{1}{1000}$

für das Rüböl = $\frac{1}{1120}$

„ „ Nufsöl = $\frac{1}{1100}$

„ „ Mohnöl = $\frac{1}{1250}$

„ „ Klauenfett = $\frac{1}{980}$.

(Journ. de Pharm. Fevr. 1839).

Ueber die Rektification des Alkohols;

von *E. Soubeiran.*

Die Schwierigkeit, sich beträchtlichere Quantitäten höchst rektificirten Alkohols zu verschaffen und der Verlust, welchen man bei den gewöhnlichen Methoden erleidet, haben mich bestimmt, einige Versuche darüber anzustellen. Ich habe befriedigende Resultate erhalten durch welche die Wärmeschaft

etwas gewinnen wird; denn, wenn man weifs, wie sehr einige Grade mehr oder weniger die auflösende Eigenschaft des Alkohols verändern, so weifs man auch, dafs viele Untersuchungen nicht unternommen worden oder ohne Resultat geblieben sind, wegen der Schwierigkeit, sich leicht und in hinreichender Menge diese Flüssigkeit in einem höchst concentrirten Zustande zu verschaffen.

Die Rektification des käuflichen Weingeistes oder des von 86 pCt. durch einfache Destillation ist das in den Laboratorien der Apotheker am meisten gebräuchliche Verfahren und ich beeile mich zu sagen, dafs es das einzige ist, welches man anwenden kann, wenn es nöthig ist, dem Alkohol seinen natürlichen angenehmen Geschmack zu erhalten *); von dieser Beschaffenheit mufs er zu den pharmazeutischen Präparaten angewandt werden, für chemische Operationen dagegen braucht er diesen Vorzug nicht zu besitzen. Es ist bekannt, dafs Beaumé durch wiederholte Destillationen und durch vielmalige Fraktionirung der Produkte, den Alkohol nicht über 92,6 pCt. erhielt; man mufs also zu Zwischenmitteln seine Zuflucht nehmen.

Die zur Rektification des Alkohols bestimmten Körper müssen, um dazu tauglich zu seyn, eine hinreichende Verwandtschaft zum Wasser besitzen, ohne im Stande zu seyn, den Alkohol zu verändern. Das schwefelsaure Natron, welches ich zuerst versucht habe, eignet sich sehr schlecht dazu. Drei Litres Alkohol von 82,5 wurden mit 500 Grammen verwittertem schwefelsaurem Natron bei einer Temperatur von + 9° zusammengebracht; nach 24 Stunden zeigte der Alkohol 83,7.

*) Planche hat zwar bewiesen, dafs das Chlorcalcium den Geschmack des Alkohols nicht verändert, aber dazu ist eine Bedingung, dafs es rein sey, welche zu erfüllen man sich schwierig entschliefsen wird, wenn es sich darum handelt, den Alkohol für chemische Laboratorien zu rektificiren.

Digitized by Google

Ich brachte nun das Gemisch an einen 35° warmen Ort, um die Einwirkung zu erleichtern; nach 24 Stunden zeigte der Alkohol erst 84,9 und durch langsame Destillation erhielt ich ein Produkt von 87,1.

Das geschmolzene Chlorcalcium, dessen wir uns in Frankreich häufig bedienen, bringt den Alkohol leicht auf einen höheren Punkt der Rektification, allein man wirft ihm den Aufwand an Feuer vor, den die Schmelzung einer beträchtlichen Masse desselben erfordert; überdiefs bemerkt man sehr leicht den Verlust, welcher bei der Anwendung dieses Salzes statt findet. Diese Thatsache ist bekannt und findet durch die beiden folgenden Versuche eine Bestätigung.

Ich brachte 700 Grammen geschmolzenes Chlorcalcium in 7 Litres Alkohol von 91. Als es gelöst war, destillirte ich langsam so lange, als noch etwas überging und erhielt $6\frac{1}{4}$ Litres Alkohol von 95,2. Die 7 Litres Alkohol von 91 enthielten aber 6,36 Litres absoluten Alkohol und 6,25 Litres von 95,2 enthalten davon nur 5,95 Litres; der Verlust betrug also 0,42 Litres. Beim zweiten Versuch war der Verlust noch gröfser, weil man ein gröfseres Verhältnifs von Chlorcalcium anwendete.

Zu 5 Litres Alkohol von 86 wurden 1250 Grm. geschmolzenes Chlorcalcium gesetzt; nach 24 Stunden wurde die Destillation vorgenommen, die bei gelinder Wärme so lange fortgesetzt wurde, bis Nichts mehr überging. Die fraktionirten Produkte zeigten 95,6, 95 und 94. Mit einander vermischt, lieferten sie 4 Litres Alkohol von 95, welche von 4,30 Litres absoluten Alkohols, der in dem angewandten Alkohol sich befand, nur 3,8 Litres enthielten, es waren also 0,5 Litres in dem Kalksalze zurückgeblieben.

Das essigsaure Kali ist für die Rektification des Alkohols wenig vortheilhaft. Ich begnüge mich, die Resultate eines Versuchs anzuführen. Ich brachte zu 4 Litres Alkohol von

Digitized by Google

86, ein Kilogramm geschmolzenes essigsaures Kali und destillirte langsam nachdem es zerflossen war. Durch Fraktionirung erhielt ich Alkohol von 92,5, 93, 93,5, 92,75, 90,5 und 72,43. Alle Produkte vereinigt, lieferten einen Alkohol von 93.

Die Anwendung des gebrannten Kalks hat mir sogleich sehr günstige Resultate gegeben; er entzieht dem Alkohol auf eine auffallende Weise das Wasser, allein in der Praxis entspricht er den Erwartungen nicht. Ich will drei Resultate anführen, welche auf die Einwirkung Bezug haben, die der Kalk und Alkohol auf einander ausüben:

1) Wenn man absoluten Alkohol über gebrannten Kalk leitet bei einer Temperatur, die ich bis zu 220° erhöht habe, so erleidet Ersterer keine Veränderung und der Kalk hält keine Spur davon zurück.

2) Wenn man absoluten Alkohol mehrere Tage mit Kalkhydrat in Berührung läfst und dieses alsdann bei einer Temperatur von 35° bis 40° trocknet, so wird nicht die geringste Menge von Alkohol zurückgehalten.

3) Wenn man absoluten Alkohol mit Kalkhydrat destillirt, so entzieht derselbe dem Hydrat einen Theil seines Wassers. In einem Versuch lieferten 0,5 Litres absoluten Alkohol, nach 24stündigem Stehen mit 324 Grm. Kalkhydrat, durch Destillation im Wasserbad 0,49 Litres Alkohol von 93,6.

Bei der Rektification des Alkohols über Kalk ist es immer nöthig, diese beiden Substanzen ein oder zwei Tage mit einander in Berührung zu lassen. Eine Wärme von 35° bis 40° ist der Entwässerung sehr günstig.

5 Litres Alkohol von 94,5 wurden 3 Tage lang bei + 15° mit 2500 Grm. Kalk zusammen stehen gelassen; der hierauf abfiltrirte Alkohol zeigte nun 95,5. Das Gemisch wurde jetzt einer Wärme von 35° bis 40° ausgesetzt; nach 24 Stunden zeigte der Alkohol 99,5 und nahm durch noch längeres Stehenlassen nicht mehr an Stärke zu.

Digitized by Google

Bei der Destillation im Wasserbade war die zuerst übergegangene Portion Alkohol von 99,5, später folgte absoluter Alkohol, aber gegen das Ende der Operation nahm seine Stärke wieder ab und zuletzt zeigte das Destillat nur noch 97. Aehnliche Resultate habe ich bei allen Rektificationen des Alkohols über Kalk erhalten; das zuerst Uebergegangene enthielt immer Spuren von Wasser, hierauf folgte absoluter Alkohol und zuletzt kam wieder wässriger, welcher offenbar dadurch entstand, dafs ein Theil des Kalkhydrats zersetzt wurde.

Bei Anwendung des Kalks habe ich immer einen Verlust an Alkohol erlitten, der, wenn ich mit gröfseren Mengen arbeitete, so bedeutend war, dafs ich bald auf dieses Mittel verzichtete. Es scheint mir daher zu rühren, dafs die Hitze sich nur schwierig bis in das Innere der grofsen Masse von Kalk, die man anzuwenden genöthigt ist, fortpflanzt. Auf eine Verbindung von Alkohol mit Kalk oder Kalkhydrat liefs mich der erwähnte Versuch nicht schliefsen; durch den folgenden wurde ich eines anderen überzeugt:

Ein Liter Alkohol von 84, welcher 0,840 Litres absoluten Alkohol enthält, wurde mit 500 Grammen feingepulverten Aetzkalk zusammengebracht und im Wasserbade destillirt. Die Destillation wurde noch zwei Stunden lang fortgesetzt, nachdem der Alkohol nur noch tropfenweise überging. Die vereinigten Produkte zeigten 94, ihr Volumen betrug 0,88; welches nur 0,827 absolutem Alkohol entspricht.

Ich habe hierauf das kohlensaure Kali anzuwenden versucht und gefunden, dafs man durch dasselbe ohne Verlust den Alkohol mit Leichtigkeit auf 94 — 95° bringen kann. Es ist das bequemste Mittel, was man zu einer ersten Rektification des Alkohols anwenden kann, da das Salz nach der Operation wieder benutzt werden kann und vermöge seiner geringen Löslichkeit in Alkohol nicht den Nachtheil hat, den Geschmack desselben zu verändern.

Digitized by Google

Um nun den Alkohol von 94 vollständig zu entwässern, kann man ihn über geschmolzenes Chlorcalcium rektificiren, wodurch man ihn von 97° erhält. Hierbei erleidet man aber einen beträchtlichen Verlust; durch Aetzkalk wird er nach mehrtägigem Stehen ebenfalls auf 97° gebracht. Im letztern Falle mufs aber der Alkohol, ehe man ihn destillirt, vom Niederschlag abgegossen und dieser für sich destillirt werden, weil er ein schwächeres Produkt liefert.

Durch mehrmalige Destillation mit Aetzkalk, wovon man 250 Grm. auf ein Litre nimmt, erhält man ihn nun wasserfrei.

Man kann auch durch einmalige Destillation des Alkohols von 94° über Aetzkalk denselben wasserfrei erhalten, es ist jedoch nöthig, dafs man einen Ueberschufs von Kalk, 500 Grm. auf 1 Litre, anwende, weil sonst ein Theil des gebildeten Hydrats sein Wasser an den Alkohol während der Destillation wieder abgibt.

Aus den angeführten Versuchen geht nun hervor, dafs, wenn man sich leicht und reichlich absoluten Alkohol verschaffen will, man zur ersten Rektification kohlensaures Kali und zur zweiten Aetzkalk verwenden mufs.

(Journ. de Pharm. Janv. 1839).

Klärung von Mel rosatum und Oxymel simplex;

von *Thierry*.

Die Klärung dieser Arzneimittel, deren nicht völlige Durchsichtigkeit, nach Thierry meistens von dem Wachse des Honigs herrührt, bewirkt man nach ihm am besten, indem

Digitized by Google

man den Honig, vor dem Zusatz der Infusion von Rosen u. s. w., einige Minuten zuerst mit Kreide, dann mit geschlagenem Eiweifs kocht. Der kohlensaure Kalk soll hierbei unerläfslich sey, da er mit dem Wachse eine unlösliche Verbindung eingehe, welche darauf von dem Eiweifs eingehüllt wird.

Bei Bereitung des Oxymel simplex und scilliticum dampft Thierry den Essig bis auf $\frac{1}{5}$ seines Vol. vorsichtig ab und läfst 2 Tage stehen. Es haben sich dann die Salze des Essigs, welche gleichfalls Veranlassung zur Trübung werden können, abgesetzt. Den concentrirten Essig, der sich in diesem Zustande gut aufbewahren läfst, mischt man alsdann mit dem nach obiger Angabe geklärten und wieder eingekochten Honig.

(Journal de Pharm. Mars 1839 p. 153.)

Ausbeute an Pottasche aus verschiedenen trockenen Gewächsen.

(Nach Angelo Abbene).

100 *Kilogr. der Pflanze gaben an:*

	Asche. Kilogr.		Pottasche. Kilogr.
Dahlia, in voller Blüthe mit Blättern .	7,992	—	1,998
Stengel der Dahlia nach der Blüthe .	4,457	—	0,360
Knollen der Dahlia	9,916	—	1,344
Aeste von Platanen	2,305	—	0,230
Aeste der Robinia	2,459	—	0,256
Blätter der Platane	9,222	—	1,844
Traubenkämme	8,888	—	4,166
Reben	4,666	—	1,275*)

*) Nach Chaptal erhält man 3,800 Kilogr. Asche und 0,560 Pottasche.

Digitized by Google

(Nach Domenico Blengini).

In 100 *Kilogrammen:*

	Asche. Kilogr.	Pottasche. Kilogr.
Traubenmark (Gem. Ferrere, Prov. d'Asti.)	7,291	— 1,488*)
Traubenmark (von Vanda di Cirie) . .	3,571	— 1,339
Getrocknete Traubenhülsen	—	— 5,088
Traubenkämme	—	— 3,981
Traubenkerne	—	— 0,095.

(Journal de Pharm. Bd. XXV. S. 30.)

Ueber Gährung, Verwesung und Fäulnifs.

Nachtrag zu der Abhandlung Seite 250 d. Bds.

Von *Justus Liebig.*

Mehrere meiner Freunde, denen ich Gelegenheit hatte, vor dem Abdruck meiner Abhandlung die darin entwickelten Ansichten mitzutheilen, bemerkten mir, dafs auch mit der Annahme der neuen Ursache, welcher ich die Erscheinungen der Gährung, Fäulnifs und Verwesung zugeschrieben habe, die Theorie in so fern etwas Unbefriedigendes lasse, als man nicht einsähe, wie und auf welche Weise diese Ursache, das Zerfallen des Zuckers z. B., also die Erscheinung, bewirke.

Diese Anforderung an eine Theorie geht eigentlich über die Gränzen der Naturforschung hinaus, denn bei allen Naturerscheinungen haben wir, über die Wirkungweise der Ursache, durch die sie hervorgebracht werden, nur Vorstellungen, Hypothesen; sie dienen uns um diese Wirkungsweise zu versinnlichen. Diese Art von Ansichten wechseln

*) Gibt nach Chaptal nur $\frac{1}{4}$ Alkali.

Digitized by Google

mit den herrschenden Ideen der Zeit, sie können falsch seyn und sich ändern, ohne daſs damit die Existenz der Ursache aufhört; ich habe, soviel als in meinen Kräften stand, Hypothesen vermieden und mich nur an die Erscheinungen gehalten.

Die atomistische Theorie umfaſst z. B. eine Vorstellung oder Erklärung der chemischen Proportionen, allein diese Vorstellung kann durchaus falsch seyn, ohne daſs defshalb 100 Th. Sauerstoff aufhören ein Aequivalent für 442 Chlor zu seyn. Die Ursache, daſs sich Schwefelsäure und Kali mit einander verbinden, nennen wir Affinität, wie aber diese Kraft eine Vernichtung der Eigenschaften des Schwefels und Quecksilbers in dem Zinnober bewirke, dieſs ist uns völlig unbekannt.

Ich habe mich bemüht, die Regeln, nach denen die Theilung der Elemente in den Metamorphosen organischer Körper vor sich geht, festzustellen, und die Ursachen berührt, durch die sie bewirkt werden. Jede Störung des Gleichgewichts in der Anziehung der Elemente eines complexen organischen Atoms, bewirkt bei sehr zusammengesetzten Atomen im Allgemeinen, eine Umsetzung der Elemente zu neuen Verbindungen.

Unter den Ursachen, welche Störungen dieser Art hervorbringen, habe ich eine bis jetzt nicht beachtete hervorgehoben, es ist dieſs, wie ich auseinandergesetzt habe, der Einfluſs, den zwei Körper auf einander ausüben, von denen sich der eine in einer chemischen Action, Oxydation, Zersetzung, Gährung, Fäulniſs, oder wie man sie nennen will, befindet.

Daſs ein Einfluſs von dem einen Körper auf den andern ausgeübt wird, kann nicht als eine aus der Luft gegriffene Hypothese angesehen werden; er lieſse sich nur dann in Frage stellen, wenn man die Thatsachen leugnen wollte, durch die er sich zu erkennen giebt, allein diese Thatsachen beruhen nicht auf einem Raisonnement.

Digitized by Google

Es gibt noch viele Ursachen, welche neben der Verwandschaft das Bestehen einer Verbindung zu erhalten oder aufzuheben vermögen, Ursachen, die wir gewöhnlich nicht in Rechnung ziehen; so existirt z. B. in jeder Verbindung ein statisches Moment zwischen den Kräften, die sie zusammenhalten; das Beharrungsvermögen der Atome der Elemente in dem Zustande oder dem Ort, wo sie sich befinden, wirkt hierbei wie eine besondere Thätigkeit.

Dafs die Trägheit eine Rolle in den chemischen Prozessen spielt, bedarf keines Beweises, denn sie gehört im Allgemeinen der Materie an.

Wir sehen Essigsäurehydrat in völliger Ruhe bis weit unter den Punkt erkalten, bei welchem sie feste Form annimmt, ohne zu krystallisiren, eine kleine Erschütterung reicht hin, um sie augenblicklich erstarren zu machen. Um in einer bestimmten Weise sich anzuziehen und zu ordnen, mufs die Trägheit zuvörderst überwunden werden, die Atome müssen sich in Bewegung befinden.

Ich vermische eine Auflösung von einem Kalisalz mit Weinsteinsäure und erhalte keinen Niederschlag von Weinstein; ich setze die Flüssigkeit in heftige Bewegung und augenblicklich trübt sie sich und setzt Krystalle ab.

Eine Auflösung von einem Bittererdesalz, welche durch phosphorsaures Ammoniak nicht getrübt wird, setzt augenblicklich dieses Salz an den Gefäfswänden ab, an den Stellen, wo diese mit einem Glasstabe in der Flüssigkeit gerieben worden sind.

Die Bewegung, mithin die Ueberwindung des Beharrungsvermögens verursachte also in den so eben angeführten Bildungs- und Zersetzungsprozessen, eine augenblickliche andere Lagerung der Atome eines Körpers, das heifst die Bildung einer Verbindung, die vorher nicht da war. Die Atome müssen die Fähigkeit besitzen, sich auf diese bestimmte Weise zu

Digitized by Google

ordnen, denn sonst würde Reibung und Bewegung, darauf ohne den geringsten Einfluſs seyn. *)

Arragonit und Kalkspath sind, chemisch betrachtet, identische Körper, allein ihre Krystallform beweist, daſs ihre Atome auf eine verschiedene Weise geordnet sind; die Atome des Arragonits *liegen nicht in den Richtungen, wo ihre Anziehung am stärksten ist;* beim Erhitzen des Arragonits heben wir das Beharrungsvermögen auf, wir setzen seine Atome in Bewegung und in dem Augenblicke zerspringt der Krystall mit groſser Kraft zu einem Haufwerke von Krystallen von Kalkspath, sie haben sich zu einem neuen Körper auf eine neue Weise geordnet. Hätte diese neue Ordnung zwischen den Atomen seiner Elemente stattgefunden, so hätten wir eine reine Metamorphose durch Wärme.

In der gährenden Zuckerlösung befinden sich die Atome des Zuckers in Berührung mit Ferment, mit einem faulenden Körper, dessen Atome sich in einer beständigen Umsetzung, in einer unaufhörlichen Bewegung befinden.

Wären die Atome des Zuckers mit derselben Kraft zusammengehalten, wie die Elemente in dem schwefelsauren Kali, so würden sie so wenig wie dieses die geringste Aenderung durch das Ferment oder den faulenden Körper erleiden. Dieſs ist aber nicht der Fall. Die Elemente aller organischen Atome, welche fähig sind Metamorphosen zu erleiden, behaup-

*) Man sieht leicht, daſs der Begriff, den der Chemiker mit dem Ausdruck *unendlich klein* verbindet, nicht in mathematischer Bedeutung genommen werden darf. Die Atome sind nicht unendlich klein, denn sie *wiegen*, sie sind nicht sichtbar, aber deſshalb nicht unendlich klein. Eine Million *unendlich kleiner* Theile zusammengelegt wiegen soviel als wie *Ein* unendlich kleiner Theil, nämlich *nichts*. Man hat es stets in der Chemie mit Gruppen, mit Massen, zu thun, welche je nach der Art, wie sie geordnet sind, verschiedene Ei-

Digitized by Google

ten ihren Zustand nur durch die Trägheit, durch das Beharrungsvermögen.

Der Beweis ist leicht zu führen: Die Kraft, mit welcher die Atome zu einer Verbindung zusammengehalten sind, gibt sich lediglich durch den Widerstand zu erkennen, den dieser Körper einem andern entgegensetzt, der ihn zu verändern strebt. Bei sehr zusammengesetzten organischen Atomen bemerken wir aber keinen Widerstand, ihre Elemente ordnen sich auf die regelloseste und mannigfaltigste Weise, je nach den Materien, die man darauf einwirken läfst.

Aehnlich also, wie die Wärme das statische Moment in den Elementen sehr vieler Verbindungen aufzuheben fähig ist, geschieht diefs durch einen Körper, dessen Elemente sich selbst in dem Zustande des aufgehobenen Gleichgewichts befinden; die Bewegung, in der sich seine Atome befinden, theilt sich den Atomen der Elemente des Zuckers mit, sie hören auf in dem Zustande zu beharren, in welchem sie Zukker bilden, und sie ordnen sich nach ihren besonderen Anziehungen. Ich habe zu zeigen gesucht, dafs die Art und Weise, wie sie sich ordnen, bei allen Metamorphosen die nämliche ist, mögen sie durch Wärme oder Verwandtschaft oder durch die so eben berührte Ursache vor sich gehen, vorausgesetzt, dafs keine fremden Anziehungen störend hierbei einwirken.

Diefs ist aber gerade der Character einer organischen Metamorphose, die man nach den Gesetzen der gewöhnlichen chemischen Zersetzungen nur dann zu erklären versuchen kann, wenn man zwischen Zucker und schwefelsaurem Kali keinen Unterschied annehmen will.

An eine Einsicht in das Wesen der organischen Natur und das Verhalten ihrer Verbindungen kann nicht gedacht werden, wenn wir uns nicht entschliefsen, uns zu andern oder höheren Betrachtungen zu erheben, als wie die sind, an welche wir uns in der unorganischen Chemie gewöhnt haben. Gewifs

Digitized by Google

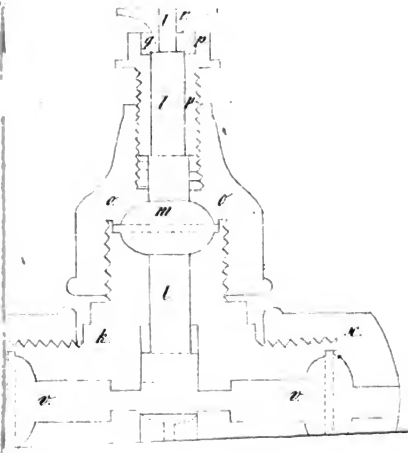
ist es schwierig, den richtigen Weg aufzufinden, der zur Wahrheit führt, allein alle Bemühungen nach Erkenntnifs zurückzuweisen, weil sich hier und da Irrthümer nicht vermeiden liefsen, diefs würde uns zurück aber nicht vorwärts bringen.

Es liegt in der Natur des Menschen, dafs jede Ansicht unbewufst den Gegensatz hervorruft, allein wenn zwei Personen, denen die Fähigkeit nicht abgeht, Schlüsse aus gewissen Prämissen zu ziehen, länger als eine halbe Stunde über einen Gegenstand streiten, so verstehen sie einander nicht. Entweder sind die Prämissen falsch, worüber man in einer halben Stunde einig werden kann, oder man will sich gegenseitig nicht verstehen; im letzteren Fall reicht ein Menschenalter nicht hin um eine Wahrheit zu beweisen.

Es gibt noch viele Erscheinungen in der organischen Natur, die wir bis jetzt nicht begreifen können; sie nach den Prinzipien von Umsetzungen erklären zu wollen, mit denen sie möglicherweise in keiner Beziehung stehen, von einer Theorie also verlangen zu wollen, dafs sie alles bis dahin unerklärliche, erklären solle, diese Anforderung würde die Gränzen der Billigkeit übersteigen. Die Wirkung des Emulsins auf Amygdalin, die des Kalbsmagen auf geronnenes Eiweifs und Zucker, die der Diastase auf Stärke gehören hierher. Ich habe eine bestimmte Vorstellung entwickelt über die Metamorphose der Essigsäure in Aceton und Kohlensäure, über die des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, sie führt vielleicht dahin, die des Pepsins oder des Emulsins zu erklären, allein die Produkte dieser Umsetzungen sind uns gänzlich unbekannt; eine Ansicht über ihre Bildung mufs der Zukunft überlassen bleiben.

Giessen, gedruckt bei *Carl Lichtenberger.*

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google